

SÉRIE A, n° 1604

N° D'ORDRE: 2470

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. QUINTIN

1^{re} THÈSE. — Activité et Interaction ionique.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 DECE 1935, devant la Commission d'examen

Président : M. G. URBAIN.

Examineurs : { M. JEAN PERRIN.
M. E. DARMOIS.

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

1935

SÉRIE A, n° 1604

N° D'ORDRE: 2470

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. QUINTIN

1^{re} THÈSE. — Activité et Interaction ionique.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1935, devant la Commission d'examen

Président : M. G. URBAIN.

Examineurs : { M. JEAN PERRIN.
 { M. E. DARMOIS.

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOUSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	EMILE PICARD.	PÉCHARD.	LESPIGAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . .	T	Chimie biologique.	A. DUFOUR . . .	T	Physique (P. C. B.).
M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	L. DUNOYER. . .		Optique appliquée.
G. URBAIN . . .	T	Chimie générale.	A. GUILLIERMOND	T	Botanique (P. C. B.)
Emile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	M. JAVILLIER. . .		Chimie biologique.
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	L. JOLEAUD . . .		Paléontologie.
H. ABRAHAM . . .	T	Physique.	ROBERT-LÉVY . .		Zoologie.
E. CARTAN . . .	T	Géométrie supérieure.	F. PICARD. . . .		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD . . .	T	Physiologie végétale.	Henri VILLAT. .		Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE . . .	T	Physiologie générale.	Ch. JACOB. . . .	T	Géologie.
A. COTTON . . .	T	Recherches Physiques.	P. PASCAL. . . .	T	Chimie minérale.
J. DRACH. . . .	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	M. FRÉCHET. . .	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY. .	T	Enseignement de Physique	E. ESCLANGON. .	T	Astronomie.
Charles PÉREZ. .	T	Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
Léon BERTRAND. .	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN . . .	T	Mécanique physique et expérimentale.
P. PORTIER. . .	T	Physiologie comparée.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides
E. RABAUD . . .	T	Biologie expérimentale.	PAUTHENIER. . .		Physique (P. C. B.).
M. GUICHARD. . .		Chimie minérale.	De BROGLIE. . .	T	Théories physiques.
Paul MONTEL. . .	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	CHRÉTIEN. . . .		Optique appliquée.
P. WINTREBERT. .	T	Anatomie et histologie comparées.	P. JOB		Chimie générale.
L. BLARINGHEM. .	T	Botanique.	LABROUSTE . . .		Physique du Globe.
O. DUBOSCQ. . .	T	Biologie maritime.	PRENANT		Zoologie.
G. JULIA.	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
C. MAUGUIN. . .	T	Minéralogie.	BOHN		Zoologie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY .		Pétrographie.	COMBES.		Botanique.
H. BÉNAUD . . .	T	Mécanique expérimentale des fluides.	GARNIER.		Calcul différentiel.
A. DENJOY . . .	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	PÉRÈS.		Mécanique des fluides.
L. LUTAUD . . .	T	Géographie physique et géologie dynamique	HACKSPILL . . .		Chimie (P. C. B.).
Eugène BLOCH . .	T	Physique théorique et physique céleste.	LAUGIER.		Physiologie générale.
G. BRUHAT . . .		Physique.	TOUSSAINT . . .		Technique Aéronautique.
E. DARMOIS. . .		Physique.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
A. DEBIERNE . .	T	Radioactivité.	G. RIBAUD. . . .	T	Hautes températures.
			CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
			GAULT		Chimie (P. C. B.).
			CROZE		Physique.
			DUPONT.	T	Théories chimiques
			LANQUINE. . . .		Géologie.
			VALIRON		Mathématiques générales.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.





CHAPITRE I

EXPOSÉ DE LA THÉORIE DE L'ACTION INTERIONIQUE

Introduction.



sa naissance (1885) la théorie simple et suggestive d'ARRHÉNIUS fut l'objet d'un nombre si grand de vérifications que l'on put regarder comme définitive la théorie des solutions. Cependant, presque à l'origine (1890) on remarqua que les propriétés de toutes une classe de corps : les électrolytes « forts » étaient différentes de celles prévues par la théorie. Toutefois, pendant de longues années encore, l'hypothèse de la dissociation partielle a survécu à des insuccès sans cesse plus nombreux, les exceptions étant considérées comme des anomalies que l'on faisait rentrer dans le cadre de la théorie en introduisant des hypothèses supplémentaires : hydratation des ions, formation de combinaison entre le solvant et la molécule dissoute, influence de la viscosité sur la mobilité des ions, etc...

Les corrections résultant de ces divers phénomènes accessoires, peut-être légitimes en solutions concentrées, sont certainement négligeables aux grandes dilutions ; et cependant dans ce dernier cas les prévisions de la théorie sont incompatibles avec les résultats expérimentaux.

Si on considère, par exemple, la loi de dilution d'Ostwald :

$$\frac{\alpha^v}{1 - \alpha} C^{v-1} = K$$

où C désigne la concentration de l'électrolyte, α son coefficient d'ionisation, ν le nombre d'ions fournis par la dissociation d'une molécule et K une constante qui ne dépend que de la nature de l'électrolyte et de la température, on sait que, dans le cas des électrolytes faibles, tels que l'acide acétique, il est possible de trouver un domaine de concentration dans lequel cette loi s'applique ; tandis que pour les électrolytes forts, il n'existe aucun domaine de concentration pour lequel K soit constant (pour KCl par exemple, lorsque C varie de $1M$ à $10^{-5}M$, K varie de $2,14$ à $5,18.10^{-3}$).

Bien plus, on peut montrer que, même à la limite, la direction de la tangente aux courbes expérimentales n'est pas celle prévue par la théorie. En effet, pour une très grande dilution, α^ν tend vers 1 et la formule d'Ostwald devient :

$$1 - \alpha = \frac{1}{K} C^{\nu-1}$$

Par conséquent, si l'on construit les courbes représentant les variations de la quantité (1) :

$$1 - g = \frac{\nu-1}{\nu} (1 - \alpha),$$

en fonction de la concentration, la tangente à la courbe à l'origine devrait avoir, dans le cas des sels binaires, une inclinaison finie, tandis que dans celui des sels ternaires, quaternaires, etc... la courbe devrait être, à l'origine, tangente à l'axe des abscisses ; en outre, pour des sels appartenant à la même catégorie, à νC égal, les valeurs de $1-g$ devraient être identiques.

La figure 1 représente les courbes construites à partir des déterminations expérimentales de ADAMS [1], HALL et HARKINS [17]. Elle met en évidence d'abord l'incompatibilité de la théorie et des faits (la tangente à l'origine des courbes relatives à SO_4Mg et KCl n'a vraisemblablement pas une valeur finie, et celle corres-

(1) g est le « coefficient osmotique » défini par BJERRUM par la relation : $g = \frac{\bar{P} - P}{P}$ où P est la valeur réelle de la pression osmotique et $\bar{P}$ la valeur théorique donnée par la loi de Van't Hoff en supposant l'électrolyte entièrement dissocié.

à SO_4K_2 et $(NO_3)_3La$ n'est sûrement pas nulle), en outre, pour un même type d'électrolyte, le rôle prépondérant de la valence des ions (les courbes pour KCl et SO_4Mg sont très différentes, quoique dans les deux cas $\nu = 2$).

Il faut donc se résoudre à admettre que les hypothèses de base de la théorie sont injustifiées dans le cas des électrolytes forts ; c'est-à-dire que les solutions de ces corps ne peuvent être regardées

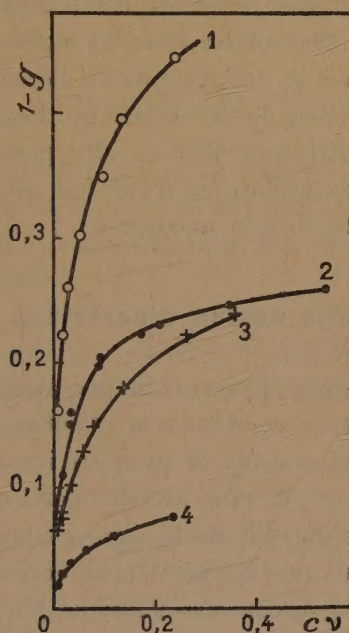


FIG. 1. — Variation du coefficient osmotique avec la concentration : 1. SO_4Mg ; 2. $(NO_3)_3La$; 3. SO_4K_2 ; 4. KCl .

comme constituées d'une part, de molécules non dissociées, et d'autre part, d'ions absolument indépendants les uns des autres, sans étapes de transition, ces deux sortes de particules, ions et molécules, étant en équilibre. Or, certaines propriétés des électrolytes forts postulent en faveur de leur dissociation complète (chaleur de neutralisation des acides et des bases, thermoneutralité des mélanges de solutions salines, coefficient d'extinction de beaucoup de solutions colorées). On a été aussi amené à penser qu'en solution, les molécules de ces corps sont entièrement dissociées en ions mais que ces derniers sont soumis à des actions mutuelles.

Dès 1900, J. J. VAN LAAR [22] a montré que la grandeur des

forces électrostatiques s'exerçant entre ions est telle, qu'il est impossible de les considérer comme indépendants les uns des autres et par conséquent qu'il est inexact de leur appliquer les lois des solutions idéales. Malgré son importance, cette amorce de la théorie de l'attraction interionique est passée presque inaperçue.

Reprises et complétées par BJERRUM [2], puis par SUTHERLAND [31] les idées de VAN LAAR n'ont eu guère plus de succès. Pendant longtemps encore ce sera considéré comme hérésie pure de prétendre que dans les électrolytes forts les molécules sont dissociées à toute concentration et que les actions électrostatiques peuvent expliquer les propriétés de ces solutions. Les tentatives infructueuses de GHOSH [13] et de MILNER [26] pour donner à ce point de vue une base mathématique n'ont fait qu'accroître le scepticisme à l'égard de la théorie naissante.

La notion d'activité.

Parallèlement, l'école physico-chimique américaine, d'une part, et l'école de BJERRUM et BRÖNSTED d'autre part, accumulaient des matériaux expérimentaux de première importance, grâce auxquels G. N. LEWIS a pu, sans prendre parti entre la théorie de l'ionisation partielle ou celle de la dissociation complète, et indépendamment de tout schéma particulier de structure, établir une thermodynamique rigoureuse des solutions [25].

Dans une solution idéale, le passage de l'un des constituants X_1 d'une concentration c_1 à une concentration c'_1 s'accompagne d'une variation d'énergie libre :

$$\Delta \overline{F}_1 = RT \text{Log} \frac{c'_1}{c_1} \quad (1)$$

en représentant par $\overline{F}_1$ l'énergie libre partielle molaire du constituant X_1 , qui est liée à l'énergie libre molaire F de la solution (à température et pression constantes) par la relation :

$$\overline{F}_1 = \frac{\partial F}{\partial N_1} \quad (2)$$

N_1 étant le nombre de molécules X_1 contenues dans le volume considéré.

Les électrolytes forts ne vérifiant aucune des formules déduites de la relation (1), celle-ci doit être remplacée, dans ce cas, par :

$$\Delta \overline{F}_1 = \varphi (c_1, c'_1)$$

φ étant une fonction de la concentration initiale et de la concentration finale.

Afin de garder aux formules la même apparence dans les deux cas : solutions idéales et électrolytes, LEWIS a proposé d'écrire la relation (1) :

$$\Delta \overline{F}_1 = RT \text{ Log } \frac{a'_1}{a_1} \quad (3)$$

Pour une solution idéale $a_1 = c_1$, $a'_1 = c'_1$.

Pour un électrolyte, a_1 et a'_1 sont des fonctions plus compliquées de la concentration, que LEWIS sans rien préjuger de leur forme a appelées « activités ».

Si l'on convient d'utiliser comme état de référence la solution dans laquelle l'activité du constituant considéré est égale à 1, le passage de celui-ci de l'activité $a_0 = 1$ à l'activité a_1 s'accompagne d'une variation d'énergie libre :

$$\overline{F}_1 - \overline{F}_1^0 = RT \text{ Log } a_1 \quad (4)$$

ou, en désignant par f_1 le rapport de l'activité à la concentration :

$$\overline{F}_1 - \overline{F}_1^0 = RT \text{ Log } c_1 + RT \text{ Log } f_1 \quad (4 \text{ bis})$$

le terme $RT \text{ Log } f_1$ correspond à l'écart que présente la solution par rapport à une solution idéale.

En principe, tout phénomène thermodynamique conduisant à une mesure de l'énergie libre peut donc permettre de déterminer l'activité ; les méthodes les plus utilisées sont celles basées sur des mesures de solubilité, de cryoscopie, de force électromotrice ou de chaleur de dilution.

Si certains ont pu reprocher à LEWIS de ne pas avoir cherché à expliciter la fonction « activité », en introduisant des hypothèses sur le structure des électrolytes, il semble bien au contraire que c'est en envisageant le problème sous sa forme la plus générale sans prendre parti pour une théorie, qu'il soit arrivé à dégager quelques règles précises et à créer un cadre logique de systématisation des propriétés des électrolytes.

C'est ainsi qu'il a mis en évidence l'importance fondamentale de la force ionique ⁽¹⁾ et formulé l'hypothèse de l'indépendance des coefficients d'activité des ions suivant laquelle dans le domaine des solutions diluées le coefficient d'activité f_i d'un ion d'espèce i ne dépend que de la force ionique de la solution.

Par ailleurs, BRÖNSTED [5] avait montré l'influence, à force ionique constante, de la charge de l'ion considéré, et établi que pour des solutions extrêmement diluées :

$$\text{Log } f_i = K z_i^2 (\sum c_i z_i^2)^{\frac{1}{2}}$$

K devant être une constante universelle dépendant très peu de la température.

Construite sur des bases non mathématiques, cette systématique a été pleinement confirmée par la théorie de DEBYE et HÜCKEL qui lui a donné un sens physique.

Théorie de Debye et Hückel [9].

Reprenant les hypothèses déjà en puissance dans les travaux antérieurs, DEBYE et HÜCKEL admettent que, dans une solution d'électrolyte fort, la dissociation est complète et que les écarts présentés par rapport à une solution idéale de même concentration sont dus aux attractions électrostatiques entre ions ; cette interaction ionique se produisant à distance relativement grande si on la compare à l'interaction chimique qui a lieu pour de très petites distances. D'ailleurs, il est impossible d'envisager une interaction par paires d'ions, comme l'avait fait GHOSH ; il faut, pour calculer les actions électrostatiques sur un ion, tenir compte de tous les autres ions de la solution.

Si on considère une solution de KCl , par exemple, et dans celle-ci un élément de volume fixe, la probabilité de trouver dans cet

(1) Dans une solution contenant des ions d'espèce 1, 2, 3,... i ,... de valence $z_1, z_2... z_i...$ et dont les concentrations sont respectivement $c_1, c_2... c_i...$, l'école américaine désigne généralement par force ionique l'expression :

$$\frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

mais pour satisfaire à la notation de Debye nous appellerons dans la suite de cet exposé force ionique le double de cette expression.

élément de volume un ion K^+ est exactement la même que celle d'y trouver un ion Cl^- . Au contraire, si dans la même solution, nous considérons un ion K^+ et un élément de volume dV à une distance fixe r de cet ion K^+ , mais l'ensemble n'étant pas fixé dans l'espace, la probabilité de trouver dans cet élément de volume un ion Cl^- est plus grande que celle d'y trouver un ion K^+ . Si on fixe l'attention sur le volume dV pendant un temps relativement long par rapport à celui des fluctuations browniennes, on trouve qu'il est, en moyenne, chargé négativement. L'ion central est ainsi

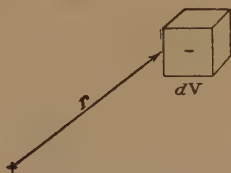


FIG. 2.

entouré d'une atmosphère d'ions parmi lesquels prédominent les ions Cl^- , la densité de charge de cette atmosphère variant avec la distance à l'ion central. Mais, cet ordre ne peut être comparé à la structure d'un cristal, car les ions ne sont pas fixes et l'agitation thermique supprime toute possibilité d'une structure statique. Il existe donc, entre l'ion central et les ions de son atmosphère une certaine liaison dont l'intensité sera déterminée par le potentiel mutuel de l'ion et de son atmosphère. Par conséquent, pour étudier les propriétés thermodynamiques de la solution, il faut d'abord calculer la valeur moyenne dans le temps du potentiel électrique en un point de l'atmosphère ionique. C'est ce calcul que DEBYE et HÜCKEL ont conduit avec succès et que l'on peut résumer de la façon suivante :

POTENTIEL ÉLECTRIQUE MOYEN EN UN POINT DE LA SOLUTION.

Soit le cas général d'une solution contenant des ions d'espèce 1, 2... i ... dont les valences sont $z_1, z_2... z_i$... et le nombre par centimètre cube $n_1, n_2... n_i$... Suivant le principe de BOLTZMANN, le nombre d'ions d'espèce i contenus en moyenne dans un élément de volume dV situé à la distance r d'un ion donné d'espèce j est égal à :

$$n_i e^{\frac{-\varepsilon z_i \varphi_i}{kT}} \times dV$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, e la charge de l'électron ; φ_i étant le potentiel électrique moyen au point M , $\varepsilon z_i \varphi_i$ représente, en effet, le travail qu'il faut fournir pour amener dans l'élément de volume dV un ion i .

La densité moyenne de charges en M est donc :

$$\rho = \sum_i \varepsilon z_i n_i e^{\frac{-\varepsilon z_i \varphi_i}{kT}} \quad (5)$$

La relation cherchée entre la distance r et le potentiel φ s'obtient en exprimant que celui-ci doit satisfaire à la relation de Poisson. Ce qui conduit à :

$$\Delta \varphi_i = -\frac{4\pi}{D} \sum_i \varepsilon z_i n_i e^{\frac{-\varepsilon z_i \varphi_i}{kT}} \quad (6)$$

où D est la constante diélectrique du milieu.

DEBYE n'a pas résolu complètement cette équation, mais s'est contenté de l'approximation :

$$e^{\frac{-\varepsilon z_i \varphi_i}{kT}} \sim 1 - \frac{\varepsilon z_i \varphi_i}{kT} \quad (7)$$

valable si $\frac{\varepsilon z_i \varphi_i}{kT}$ est petit devant 1, c'est-à-dire si l'énergie électrique $\varepsilon z_i \varphi_i$ est faible devant l'énergie d'agitation thermique kT et qui conduit à l'équation approchée :

$$\Delta \varphi_i = \kappa^2 \varphi_i \quad (8)$$

$$\text{où} \quad \kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} \sum_i n_i z_i^2 = \frac{4\pi N \varepsilon^2}{1000 DkT} \sum_i c_i z_i^2 \quad (9)$$

c_i étant la concentration par litre de solution, $\sum_i c_i z_i^2$ représente alors le double de la force ionique de la solution définie par LEWIS.

Remarquons que la grandeur $\frac{1}{\kappa}$ a les dimensions d'une longueur ; on l'appelle épaisseur de l'atmosphère ionique, nous en verrons plus loin la raison.

En intégrant l'équation (8) dans le cas d'une symétrie sphérique, on obtient :

$$\varphi_i(r) = \frac{\varepsilon z_i}{D(1+\kappa a_i)} \frac{e^{\kappa(a_i - r)}}{r} \quad (10)$$

les conditions aux limites étant :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \varphi_i \rightarrow 0 & \text{quand } r \rightarrow \infty \\ \frac{d\varphi_i}{dr} = \frac{\varepsilon z_i}{D} \times \frac{1}{a_i^2} & \text{quand } r = a_i \end{array} \right. \quad (11)$$

La première de ces deux conditions est évidente : à l'infini, le potentiel est nul. Mais, à mesure que l'on se rapproche de l'ion central, le potentiel augmente de manière continue, puisque l'utilisation de l'équation de Poisson postule que la répartition des charges de l'atmosphère ionique peut être remplacée par une distribution de charges continue qui remplit tout l'espace hors de l'ion central ; cependant, ce potentiel ne peut devenir infini ; l'énergie électrostatique des ions étant finie, les ions de l'atmosphère ionique ne peuvent s'approcher au delà d'une certaine limite de l'ion central. Dans ces conditions, sur la surface de la sphère de rayon a_i le champ dû aux ions de l'atmosphère est nul, le champ total est donc égal à celui créé par l'ion central seul. C'est ce qu'exprime la deuxième condition aux limites (11). Ce rayon a_i de la sphère, à l'intérieur de laquelle il n'y a évidemment pas d'autre ion que celui considéré, est appelé rayon d'activité de l'ion ou, simplement, rayon ionique.

L'équation (10) peut se mettre sous la forme :

$$\varphi_i(r) = \frac{\varepsilon z_i}{Dr} - \frac{\varepsilon z_i}{Dr} \left[1 - \frac{e^{\kappa(a-r)}}{1+\kappa a} \right] \quad (10 \text{ bis})$$

Le premier terme du membre de droite représente le potentiel dû à l'ion central, le deuxième terme $\Phi(r) = -\frac{\varepsilon z_i}{Dr} \left[1 - \frac{e^{\kappa(a-r)}}{1+\kappa a} \right]$ (12) le potentiel dû à l'atmosphère ionique ; ces deux potentiels sont additifs à la place de l'ion central. Pour des valeurs de r très voisines de a , le potentiel dû à l'atmosphère ionique devient $-\frac{\varepsilon z_i}{Dr} \cdot \frac{\kappa}{1+\kappa a}$; il est identique à celui que créerait une seule masse $-\varepsilon z_i$ située à une distance $\frac{1}{\kappa}$ de la surface de l'ion central. C'est-à-dire que « le potentiel créé par tous les ions d'une

solution au point occupé par l'un d'eux, est égal au potentiel créé par un seul ion fictif, de charge égale et de signe contraire à celle de l'ion considéré, séparé de la surface de la sphère d'action de celui-ci par une distance égale à $\frac{1}{\kappa}$ » [10].

GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES DE L'ATMOSPHÈRE IONIQUE.

RÉPARTITION DES CHARGES.

La longueur $\frac{1}{\kappa}$ définie par la relation (9) est appelée épaisseur de l'atmosphère ionique et la remarque précédente fait comprendre pourquoi elle a été choisie comme caractéristique de cette atmosphère.

Un exemple numérique nous permettra de mieux nous représenter la variation de cette grandeur en fonction de la concentration. Soit une solution aqueuse d'un sel bi-bivalent, par exemple SO_4Cd dont le rayon ionique est voisin de $3 \text{ \AA}$. A 25° C. , en prenant pour constante diélectrique D celle de l'eau pure donnée par WYMAN [32], on a :

$$\kappa = (0,2325 \sqrt{\sum_i c_i z_i^2}) 10^8$$

et comme :

$$z_1 = -z_2 = 2$$

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1,521}{\sqrt{c}} \text{ (\AA)}$$

c étant exprimé en molécules-grammes par litre de solution. Le tableau suivant donne pour différentes concentrations les valeurs de $\frac{1}{\kappa}$ et celles du champ $\varphi(a)$ sur l'ion central.

(Mol. gr./litre)	$\frac{1}{\kappa} \text{ (\AA)}$	$\varphi(a) / \frac{\varepsilon z}{Da}$
1	1,5	0,337
0,1	4,8	0,616
0,01	15,2	0,835
0,001	48	0,941
0,0001	152	0,974
0	∞	1

Les figures 3 et 4 montrent respectivement les variations des potentiels φ (potentiel total) et Φ (potentiel de l'atmosphère ionique) en fonction de la distance r à l'ion central.

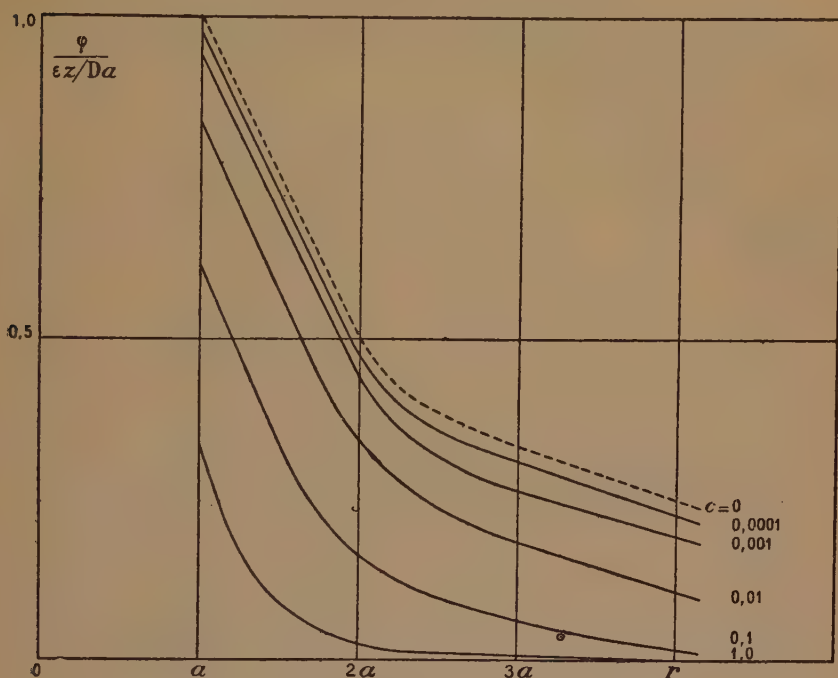


FIG. 3. — Variation du potentiel total en fonction de la distance à l'ion central.

On voit clairement que, dans une solution concentrée, la part des ions voisins de l'ion central (dans le potentiel de l'atmosphère ionique) est prépondérante sans que, toutefois, les ions éloignés puissent être considérés comme sans effet. Mais, plus la concentration diminue, plus le potentiel Φ tend vers une valeur constante indépendante de la distance r ; en somme, plus la part des ions éloignés tend à devenir grande. C'est cet effet des particules éloignées, caractéristique des très petites concentrations, qui interdit d'assimiler une solution d'électrolyte, même très diluée, à une solution idéale.

Il est maintenant possible de se représenter de façon précise la distribution moyenne de l'atmosphère ionique.

La densité moyenne de charges ρ devient, en tenant compte de l'approximation (7) et de la relation (9) :

$$\rho = - \frac{D}{4\pi} \kappa^2 \varphi$$

La charge totale comprise entre deux surfaces sphériques de rayons r et $r + dr$ est :

$$dQ = \rho \times 4\pi r^2 dr = - D \kappa^2 \varphi r^2 dr$$

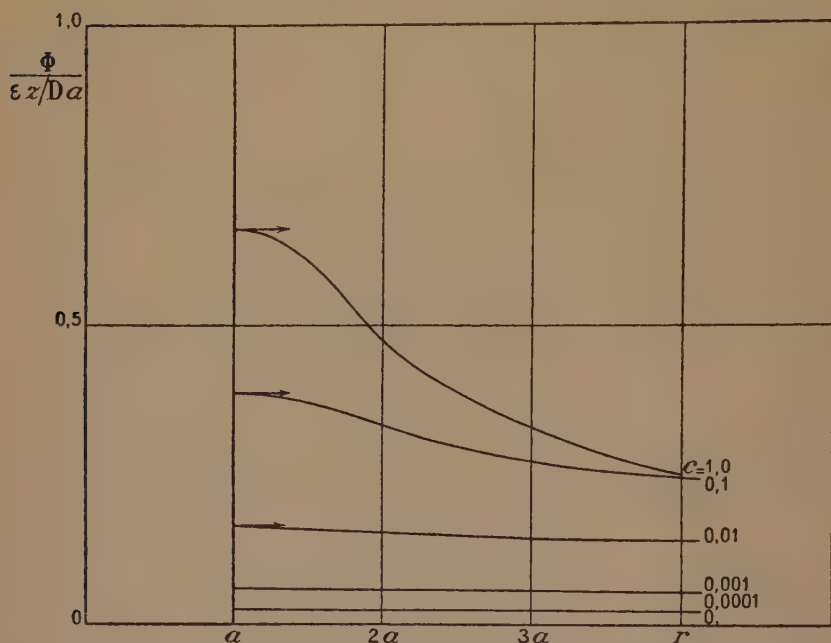


FIG. 4. — Variation du potentiel de l'atmosphère ionique en fonction de la distance à l'ion central.

Désignons par σ le quotient de la charge dQ par l'épaisseur dr , on a :

$$\sigma = - D \kappa^2 r^2 \varphi = - \epsilon z i \frac{\kappa^2}{1 + \kappa a} r e^{\kappa(a-r)} \quad (13)$$

La courbe de variation de σ en fonction de r (fig. 5 courbe B) présente un maximum pour $r = \frac{1}{\kappa}$.

Bien que l'atmosphère ionique s'étende très au delà, c'est à la distance $\frac{1}{\kappa}$ de l'ion central que la charge est la plus grande.

En d'autres termes, si l'on considère autour d'un ion des surfaces sphériques équipotentielles, c'est sur la sphère de rayon $\frac{1}{\alpha}$ que l'excès des ions — sur les ions + est maximum.

Mais si l'on veut se rendre compte de la distribution en volume, il faut, en outre, connaître la charge totale située au delà de chaque

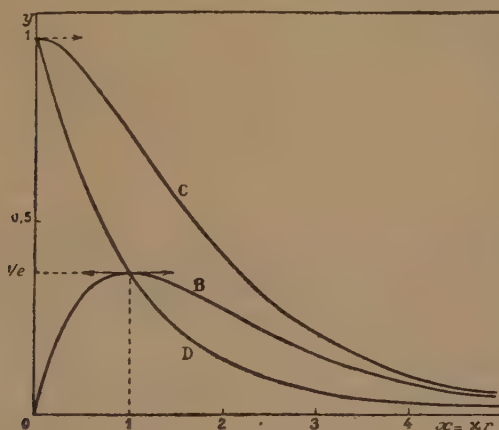


FIG. 5. — Variation en fonction de la distance à l'ion central :
de la charge superficielle $\sigma = \frac{dQ}{dr}$ de l'atmosphère ionique (courbe B) ;
de la charge — Q de la portion de l'atmosphère ionique extérieure à une sphère de rayon r (courbe C) ;
du potentiel produit sur l'ion central par la portion de l'atmosphère ionique extérieur à une sphère de rayon r (courbe D) ;

Remarque : par un choix convenable de l'unité d'ordonnée ces courbes sont valables pour toutes concentrations.

sphère de rayon r concentrique à l'ion central. Cette charge est égale à :

$$-Q = \int_r^{\infty} 4\pi r^2 dr \quad (14)$$

La courbe représentant la variation de $-Q$ en fonction de r a l'allure reproduite en C (fig. 5).

Nous voyons que, bien que ce soit à la distance $1/\alpha$ que l'excès des ions — sur les ions + soit la plus grande, 74 % de la charge totale de l'atmosphère ionique est située plus loin de l'ion central que cette distance.

Ceci nous montre que, quant aux charges, il n'est pas correct de supposer toute l'atmosphère ionique condensée en une couche située à une distance $\frac{1}{x}$ de l'ion central, en somme de réduire le système constitué par l'ion central et son atmosphère à une couche double-

Cependant, au point de vue de l'énergie d'attraction entre l'ion central et les ions de l'atmosphère, ce sont évidemment les ions les plus proches qui ont le plus grand effet.

Le potentiel produit sur l'ion central par la portion de l'atmosphère ionique extérieure à une sphère de rayon r est :

$$P = \int_r^{\infty} -x^2 \varphi r dr \quad (15)$$

Pour enlever toute la partie de l'atmosphère ionique située au delà de la surface et la transporter à l'infini, l'énergie dépensée est égale à : $-z_i e P$.

La courbe de variation de P en fonction de r a l'allure représentée en D , figure 5. On voit que au point de vue de l'énergie d'attraction, l'effet de l'atmosphère ionique tombe très vite à mesure que l'on s'éloigne, à $\frac{1}{x}$ il n'est plus que $\frac{1}{e}$ de sa valeur si l'ion central est supposé réduit à un point.

Si donc on enlève subitement l'ion central, et cela on ne peut le faire qu'en fournissant du travail au système, l'atmosphère ionique disparaîtra, mais elle mettra un certain temps à s'évanouir.

On appelle temps de relaxation θ le temps pendant lequel le potentiel de l'atmosphère ionique en son centre est tombé à $\frac{1}{e}$ de sa valeur initiale (1).

La figure 6 met en évidence cette disparition graduelle de l'atmosphère ionique.

Elle représente la charge τ de l'atmosphère en fonction de la distance à l'ion central, au temps zéro, puis $\frac{\theta}{8}$ secondes après que

(1) En réalité pour un électrolyte binaire :

$$\Theta = \frac{|z_1| \times |z_2|}{|z_2| l_1 \times |z_1| l_2} \times \frac{30,68 \times 10^{-8}}{kT} \times \frac{1}{x^2}$$

l_1 et l_2 étant les conductivités ioniques équivalentes limites.

l'on a enlevé l'ion central, puis $\frac{\theta}{2}$ secondes après. Pour un électrolyte binaire θ est de l'ordre de grandeur $\frac{10^{-10}}{c}$ sec. et l'atmosphère a pratiquement disparu au bout de 2θ secondes.

En résumé, d'après DEBYE et HÜCKEL, une solution électrolytique doit être considérée comme possédant une structure non pas fixe dans l'espace, mais définie en moyenne à un instant donné par rapport à chaque ion.

Un ion, considéré comme central, est caractérisé par son rayon a que l'on doit regarder, non comme le rayon de la petite boule de

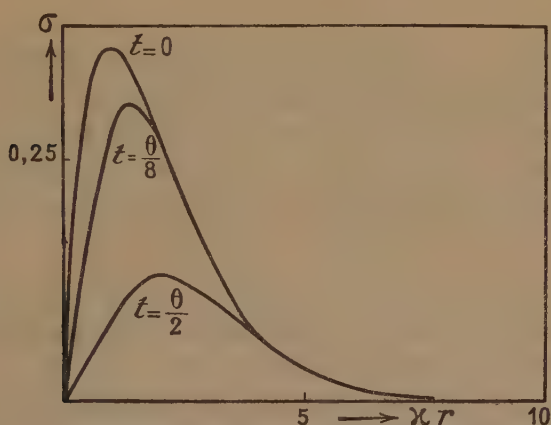


FIG. 6. — Disparition progressive de l'atmosphère ionique.

matière constituant l'ion, mais comme le rayon d'une sphère d'activité à l'intérieur de laquelle aucun autre ion ne peut pénétrer. Cet ion central est entouré d'une atmosphère ionique ayant une répartition de charge donnée et caractérisée par deux grandeurs : son épaisseur $\frac{1}{\kappa}$ dépendant de la concentration de la solution et son temps de relaxation θ dépendant à la fois de la concentration de la solution et de la mobilité des ions. Enfin le potentiel total $\varphi_i(r)$ en un point de la solution situé à une distance r de l'ion central est donnée par la formule 10.

Ces trois grandeurs : potentiel, épaisseur de l'atmosphère ionique et temps de relaxation définissent entièrement une solution électrolytique, elles doivent permettre de rendre compte de ses pro-

priétés. Les phénomènes dynamiques dépendant de la mobilité des ions (conductibilité, viscosité...) seront représentés par des relations où entreront les trois variables ; les phénomènes statiques comme ceux dont dépendent les propriétés thermodynamiques seront indépendantes du temps de relaxation.

Etant donné l'objet de ce travail, nous nous bornerons à exposer les résultats obtenus par DEBYE relativement à cette deuxième catégorie de phénomènes qui tous sont conditionnés par ce que LEWIS a appelé « l'activité ».

COEFFICIENT D'ACTIVITÉ.

Nous avons vu que si l'on considère dans une solution un constituant X de concentration c_i (les ions d'espèce i par exemple) et dont le coefficient d'activité est f_i , la variation d'énergie libre partielle molaire accompagnant le passage de l'activité $a_i^0=1$ à l'activité $a_i=c_i f_i$ du constituant X est donnée par la relation :

$$\overline{F} - \overline{F}^0 = RT \log c_i + RT \log f_i \quad (16)$$

Le terme $RT \log f_i$ mettant en évidence l'écart que présente la solution par rapport à une solution idéale.

Si l'on suppose que cet écart est dû uniquement aux forces électrostatiques, $\log f_i$ peut être calculé à partir du travail W fourni pour introduire sur tous les ions leurs charges.

En effet, d'après la définition même de l'énergie libre partielle molaire (formule 2) on doit avoir :

$$RT \log f_i = \frac{\delta W}{\delta N_i}$$

en désignant par N_i le nombre total d'ions d'espèce i contenus dans le volume considéré.

Or, le travail de charge W peut être évalué à partir du potentiel Φ de l'atmosphère ionique.

Pour cela considérons une solution dans laquelle, à un instant donné, la charge de l'ion central soit $\lambda e z_i$, ($0 < \lambda < 1$) ; le potentiel dû aux ions de l'atmosphère ionique, à la place de l'ion de charge $\lambda e z_i$ considéré, est $\Phi(\lambda e z_i)$. Supposons que l'on charge cet ion d'une manière continue. S'il n'existe que des forces de COULOMB entre

ions, le travail total de charge simultanée des ions de la solution est :

$$W = \sum_{i=1}^N \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \Phi(\lambda \varepsilon z_i) d\lambda \quad (17)$$

En utilisant pour calculer cette intégrale la valeur de Φ donnée par la formule (12), on aboutit à la relation :

$$\text{Log } f_i = - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 DkT} \times \frac{x}{1 + x a_i} \quad (18)$$

Pour les solutions diluées $x a_i$ étant négligeable par rapport à 1 :

$$\text{Log } f_i \rightarrow - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 DkT} x \quad (19)$$

Si l'on remplace x par sa valeur (formule 9), en exprimant la concentration en molécules-grammes par litre de solution, on obtient :

$$\log_{10} f_i \rightarrow - 0,4343 \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 DkT} \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{1000 DkT}} \sqrt{\sum_i c_i z_i^2} \quad (20)$$

Cette formule met en évidence que, pour les solutions diluées à une température donnée et pour un solvant donné, le coefficient d'activité d'un ion ne dépend que de sa valence et de la force ionique totale de la solution. Ainsi se trouvent établies par une voie théorique les deux principes fondamentaux de LEWIS (principe de la force ionique) et de BRÖNSTED (principe des types de charges). En outre, la constante K de la formule (voir page 8) est donnée en fonction de constantes universelles.

D'autre part, on comprend que la formule (19) n'est que l'expression d'une loi limite. Dès que le produit $x a$ n'est plus négligeable devant 1, c'est-à-dire lorsque la concentration croît, surtout si l'ion est gros, c'est la formule (18) qui est valable rendant compte par l'introduction du paramètre caractéristique a des différences individuelles qui apparaissent entre les ions dès que la concentration atteint une certaine valeur.

Les courbes de la figure 7 représentent les variations du logarithme du coefficient d'activité en fonction de la racine carrée de la force ionique de la solution, pour différents rayons a ; on voit qu'elles ne présentent pas de point d'inflexion et sont toujours au-dessous de la tangente à l'origine.

La confrontation de la théorie et de l'expérience peut être faite par des méthodes très diverses : solubilité, cryoscopie, force électromotrice, chaleur de dilution... toutes conduisant à la détermination du coefficient d'activité moyen du sel envisagé. Considérons un sel dont la molécule donne par dissociation ν_1 ions de valence z_1 , ν_2 , ions de valence z_2 , ν_i ions de valence z_i ... ($\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots \nu_i$) on

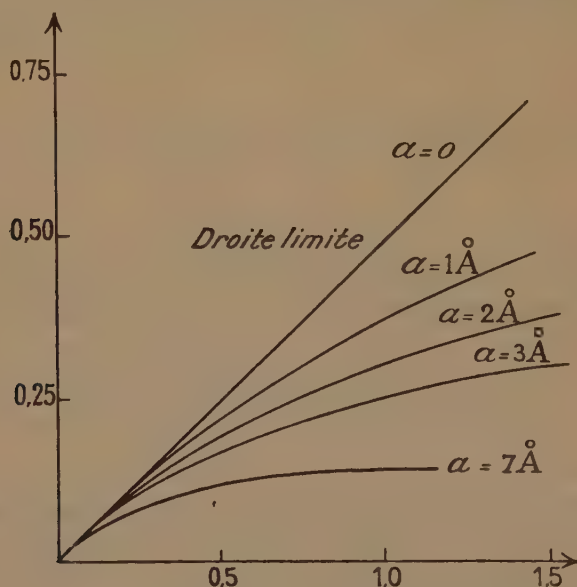


FIG. 7. — Variation du coefficient d'activité avec la force ionique :

En ordonnée : $\log_{10} f$

En abscisse : $\sqrt{\mu}$

définit le coefficient d'activité moyen f du sel par la relation

$$\sum_i \nu_i \log f_i = \nu \log f. \quad (21)$$

La seule question qui se pose au sujet du calcul de $\log f$ à partir de la formule (19) est celle des rayons ioniques. Il semble que dans l'esprit de la théorie de DEBYE, ainsi d'ailleurs qu'en témoigne une note d'un mémoire de DEBYE et McAULAY, il faille considérer le rayon a comme caractéristique de chaque espèce d'ions. L'expression de $\log f$ devrait donc comporter autant de paramètres a distincts que la molécule donne d'ions différents. Cependant, la majorité des auteurs comparent leurs résultats expérimentaux à la formule (22).

$$\nu \log f = - \frac{\varepsilon^2}{2DkT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \sum_i \nu_i z_i^2 \quad (22)$$

en supposant implicitement que le rayon a est le même pour tous les ions de la solution. C'est un point sur lequel nous reviendrons d'ailleurs ultérieurement. Quoi qu'il en soit, si l'on essaie de confronter les très nombreuses données relatives à l'activité, de valeurs

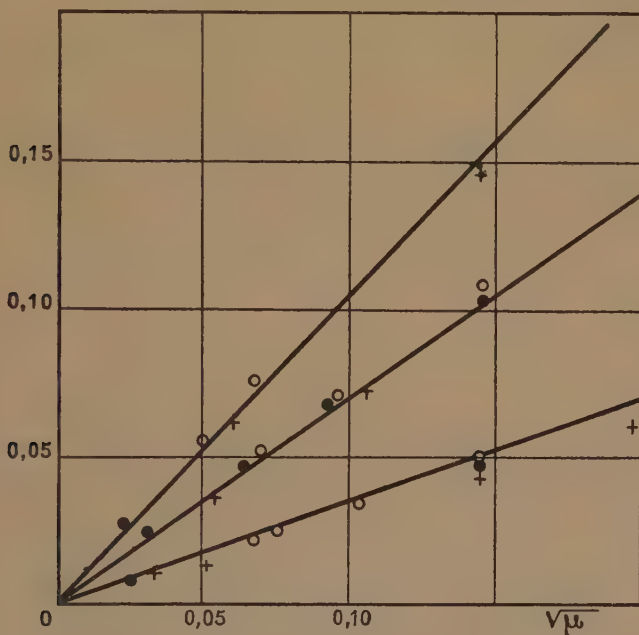


FIG. 8. — Variation du coefficient d'activité avec la force ionique (En ordonnées : $\log_{10} f$).

Les différents points expérimentaux correspondent à l'addition d'électrolyses de types variés aux sels complexes de cobalt suivants :

$[Co(NH_3)_4(NO_2)(CNS)]$	$[Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]$	type 1-1 (droite inférieure)
$[Co(NH_3)_4C_2O_4]_2[S_2O_6]$		type 2-1 (droite du milieu)
$[Co(NH_3)_6]$	$[Co(NH_3)_2(NO_2)_2(C_2O_4)]_3$	type 3-1 (droite supérieure)

très inégales d'ailleurs, avec la théorie de DEBYE et HÜCKEL on est amené aux conclusions suivantes, lorsque les mesures sont suffisamment précises et poussées assez loin dans la région des grandes dilutions :

1° La formule limite (19) donne, sinon la dernière portion de la courbe expérimentale, du moins la direction de la tangente à l'origine.

2° La formule (18) est généralement valable dans le domaine des très faibles concentrations, quelquefois jusqu'à $\frac{M}{100}$, souvent seulement jusqu'à $\frac{M}{1000}$; enfin, dans certains cas, elle ne s'applique pas conduisant à la détermination d'un paramètre $a < 0$.

3° A partir d'une certaine concentration variable avec l'électrolyte, mais toujours inférieure à $\frac{M}{10}$, la courbe expérimentale s'écarte de la courbe théorique et d'autant plus que la concentration augmente davantage. Les figures 8 et 9 sont données à titre d'exemple pour illustrer ces conclusions.

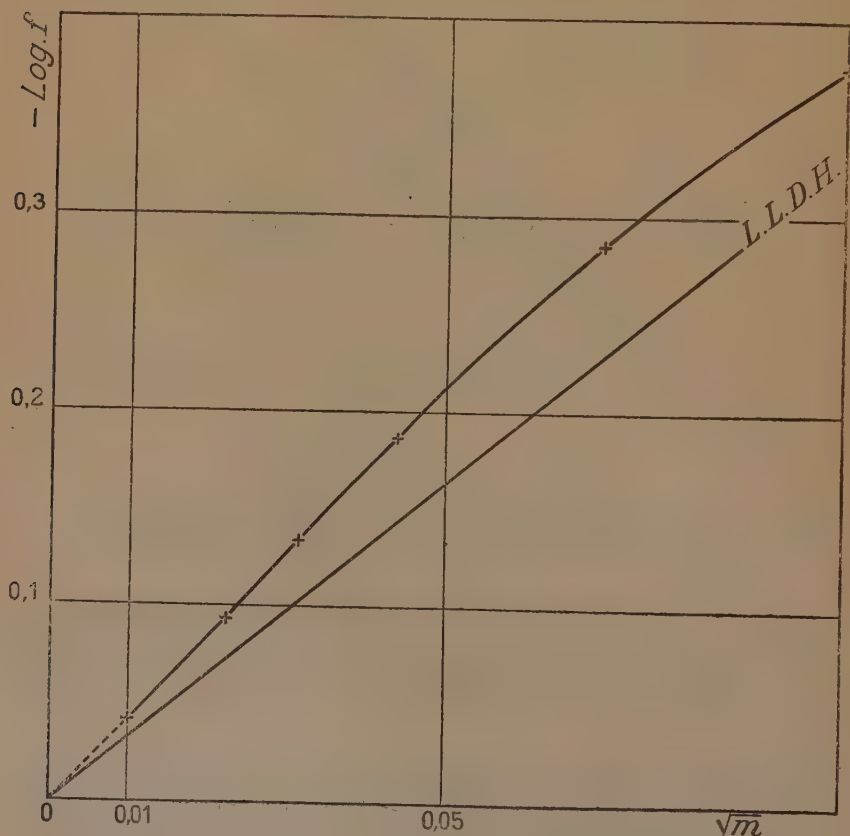


FIG. 9. — Variation du logarithme du coefficient d'activité avec la concentration pour le sulfate de zinc à 25°.

La figure 8 résume quelques-unes des expériences de BRÖNSTED [6] sur la solubilité des sels très peu solubles. On voit que l'accord entre les résultats expérimentaux et la théorie est parfait puisque les points expérimentaux se placent rigoureusement sur les droites théoriques. Il faut remarquer que, dans le cas de sels très peu solubles, le coefficient d'activité est assez voisin de 1, la concentration du sel envisagé n'excédant pas une demie milli-molécule par litre. Mais il est assez rare d'observer un aussi bon accord entre la théorie et l'expérience. La figure 9 est construite à partir des mesures de BRAY [4] faites par la méthode des forces électromotrices. On voit que la courbe expérimentale s'écarte de la droite limite, même aux plus grandes dilutions envisagées; bien plus elle est située au-dessus de celle-ci et présente un point d'inflexion, ce qui est en désaccord avec la théorie (V. courbes fig. 7).

Ce sont des écarts du genre de celui qu'illustre la figure 9 qui ont montré la nécessité d'une révision de la théorie.

Développements de la théorie.

Sans s'attaquer aux hypothèses physiques sur lesquelles repose la théorie, il est logique, avant tout, de penser que de tels écarts peuvent être dus, en grande partie, à la simplification (approximation 7) faite par DEBYE et HÜCKEL dans la résolution de leur équation différentielle fondamentale (équation 6).

Si l'on cherche à se rendre compte de la signification physique de cette approximation, on voit que, s'en tenir aux premiers termes de la série, revient à supposer que la concentration totale moyenne (somme des ions + et des ions —) est indépendante de la distance à partir de l'ion central. En effet, la concentration moyenne totale à la distance r de l'ion central est :

$$\sum_i n_i e^{\frac{-\varepsilon z_i \varphi_i}{kT}}$$

qui, si l'on s'en tient à l'approximation 7, devient égale à :

$$\sum_i n_i - \frac{\varphi_i}{kT} \sum_i \varepsilon z_i n_i = \sum_i n_i$$

puisque la charge totale $\sum_i \varepsilon z_i n_i$ est nulle.

Mais cette conclusion n'est certainement pas vraie pour les très

petites distances d'approche des ions même si la solution est très diluée. En effet, considérons une solution infiniment diluée, dans laquelle par conséquent le potentiel à la distance r d'un ion central j est : $\varphi_i(r) \sim \frac{\varepsilon z_j}{Dr}$ et, pour simplifier, supposons que la solution ne contienne que deux sortes d'ions de même valence, par exemple

$$z_1 = -z_2 = 2, \quad n_1 = n_2 = n.$$

Les courbes de la figure 10 représentent la variation de la con-

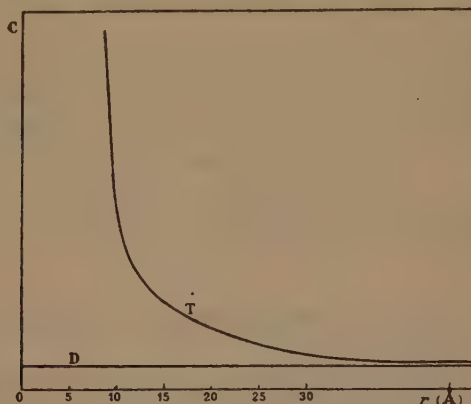


FIG. 10. — Variation de la concentration totale avec la distance à l'ion central.

centration totale en fonction de la distance à l'ion central, T : si on utilise l'exponentielle totale; D : si l'on s'en tient à l'approximation de DEBYE ; on voit que, dans le cas d'une solution infiniment diluée et d'ions divalents dès que la distance devient inférieure à deux dizaines d'ANGSTROM, la courbe T ne peut être confondue avec son asymptote D .

Pour de petites distances d'approche, l'approximation de DEBYE conduit à une erreur d'autant plus considérable que cette distance d'approche est plus petite.

THÉORIE DE BJERRUM.

BJERRUM, le premier, a cherché, par une méthode physique, à éliminer cette erreur. Il reprend le schéma de DEBYE, dans lequel la probabilité $H(r)$ pour qu'un ion d'espèce i soit à une distance com-

prise entre r et $r+dr$ d'un ion central d'espèce j est donnée par $H(r)=4\pi r^2 dr n_i e^{\frac{\mathcal{C}}{kT}}$ où, pour une solution extrêmement diluée, le travail de séparation des deux particules i et j est égal à :

$$\mathcal{C} = - \frac{z_i z_j \epsilon^2}{Dr} \quad (\text{loi de Coulomb})$$

et il remarque que la valeur de H dépend du signe de $\mathcal{C}$. En effet, il y a plus de chance de trouver au voisinage d'un ion de signe donné un ion de signe contraire qu'une particule neutre, et plus de chance d'y trouver une particule neutre qu'un ion de même signe.

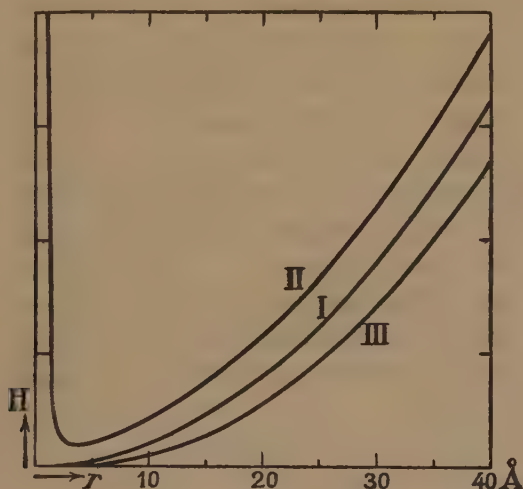


FIG. 11. — Nombre relatif des paires d'ions en fonction de leur écartement (ions monovalents dans l'eau à 18°) : I. Forces électriques nulles ; II. Charges de signe contraire ; III. Charges de même signe.

La figure 11 représente les variations de cette probabilité H en fonction de la distance r à l'ion central dans les trois cas possibles.

On voit que la courbe II (ions de signes opposés, probabilité la plus grande), présente un minimum pour $q = \frac{\epsilon^2 z_i z_j}{2kDT}$.

Si un ion de l'atmosphère est plus près de l'ion central que la distance q correspondant au minimum de la courbe II, tous les autres ions doivent être si loin qu'on peut les considérer comme équidistants des deux premiers ; de plus, à cette distance q , le travail de séparation des deux charges est $2kT$, c'est-à-dire notablement plus

grand que l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté ; ce qui conduit BJERRUM à considérer une telle paire d'ions comme une véritable association, association plus lâche que celle constituant une molécule neutre ⁽¹⁾, mais dont, cependant, les charges ne doivent pas entrer dans le calcul de la force ionique. Le problème est d'ailleurs plus compliqué que celui d'une dissociation chimique car, au voisinage du minimum de la courbe II, il peut exister tous les intermédiaires entre les ions libres et les associations d'ions définies par la distance q .

La probabilité d'association augmente avec la valence des ions, et diminue, au contraire, lorsque la taille de ceux-ci croît. En effet, considérons une solution aqueuse, à 18°, pour deux ions monovalents $q = 3,5 \text{ \AA}$; or, dans beaucoup de cas, la somme des rayons de deux ions monovalents est supérieure à $3,5 \text{ \AA}$ (KCl par exemple), les charges ne peuvent donc s'approcher jusqu'à $3,5 \text{ \AA}$ l'une de l'autre, l'association est peu marquée ; pour deux ions divalents, $q = 14 \text{ \AA}$, mais la somme des rayons d'ions tels que Ca^{++} et SO_4^{--} et Zn^{++} et SO_4^{--} est de l'ordre de $3 \text{ \AA}$; dans ces conditions l'association sera importante.

Le quotient du nombre de paires d'ions associés par le nombre total d'ions définit le degré d'association α . Toujours dans le cas des solutions diluées, il est évidemment donné par l'intégrale :

$$\alpha = \int_a^q H(r) dr \quad (23)$$

D'autre part, BJERRUM a montré, que pour un degré d'association plus élevé il était légitime d'appliquer la loi d'action des masses à l'équilibre entre ions libres et ions associés, en traitant ceux-ci comme des molécules neutres, c'est-à-dire en considérant leur activité comme égale à leur concentration. Dans ces conditions, si on désigne par a_1 et a_2 l'activité des ions libres (supposons les monovalents pour simplifier) et par c la concentration totale, on a :

$$\frac{c \alpha}{a_1 \times a_2} = K \quad (24)$$

(1) Dans la formation d'une association chimique les atmosphères électroniques des ions se sont interpénétrées au point d'être confondues, tandis que dans le cas des paires d'ions envisagées par BJERRUM les orbites électroniques seraient au plus déformées.

en introduisant le coefficient d'activité f' des ions libres, qui sont dans la solution à la concentration $c(1 - \alpha)$, la formule (24) devient :

$$\frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2 f'^2} = Kc \quad (25)$$

K peut être calculé pour de petites valeurs de α et de c , car on a :

$$\alpha = Kc$$

α étant déterminé par l'équation (23). La valeur de K étant ainsi connue et f' donné par la relation de DEBYE et HÜCKEL, la formule (25) permet d'atteindre la valeur du coefficient d'association α pour des concentrations plus élevées, ainsi que le coefficient d'activité f de l'électrolyte considéré comme entièrement dissocié :

$$f = (1 - \alpha) f'$$

Dans le cas d'ions polyvalents, ainsi que dans celui d'ions de valences différentes, le calcul est un peu plus compliqué, mais basé sur les mêmes principes.

La confrontation quantitative de la théorie et de l'expérience a conduit BJERRUM dans un certain nombre de cas à des déterminations des rayons ioniques plus satisfaisantes que celles obtenues à partir de la formule de DEBYE.

D'autre part, d'après FUOSS et KRAUSS [12], les conceptions de BJERRUM conduiraient à une bonne interprétation des courbes de variation de la conductibilité en fonction de la concentration. Dans les solvants de faible constante diélectrique, il existerait, non seulement des paires d'ions, mais encore des complexes triples et même des édifices de plus en plus compliqués à mesure que la concentration augmente.

Cependant, la théorie de BJERRUM a donné lieu à un certain nombre de critiques ; en particulier, GROSS et HALPERN [16], [18] ont montré qu'elle est en contradiction avec la relation thermodynamique de HELMHOLTZ. En outre, ces deux auteurs pensent que les interprétations de FUOSS et KRAUSS sont hasardeuses : il est, en effet, difficile d'admettre qu'une association dont les ions peuvent être très éloignés, comme c'est le cas dans les solvants de constante diélectrique très basse, ne participe pas au transport du courant ; quant à l'existence d'ions triples dont l'énergie de

liaison pourrait être dans de tels solvants inférieure à l'énergie d'agitation thermique, elle serait assez problématique.

FORMULE DE GRONWALL ET LA MER.

Indépendamment de BJERRUM, le même problème a été attaqué par une méthode mathématique, et une solution de l'équation (6) non simplifiée a été donnée, d'une part par MÜLLER sous forme d'approximation graphique [27], d'autre part par GRONWALL, LA MER et SANDVED [14] sous forme d'une série convergente dont le 1^{er} terme est identique à la solution donnée par DEBYE et HÜCKEL ; transportée dans l'expression du travail de charge des ions cette solution conduit, pour le coefficient d'activité, à une série, dont le 1^{er} terme est évidemment le même que celui donné par DEBYE et HÜCKEL (équ. 18).

En supposant, ce qui est valable pour les solutions diluées, que la constante diélectrique D de la solution est égale à celle du solvant pur et en admettant que le rayon ionique est le même pour les ions des différentes sortes, on obtient, dans le cas d'un sel donnant deux ions de même valence ($z_1 = -z_2 = z$)

$$(26) \quad \text{Log } f = -\frac{\epsilon^2 z^2}{2DkTa} \frac{x}{1+x} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\epsilon^2 z^2}{DkTa} \right)^{2m+1} \left[\frac{1}{2} X_{2m+1}(x) - 2m Y_{2m+1}(x) \right]$$

avec

$$x = \kappa a$$

κ ayant la même expression que dans la théorie de DEBYE (formule 9).

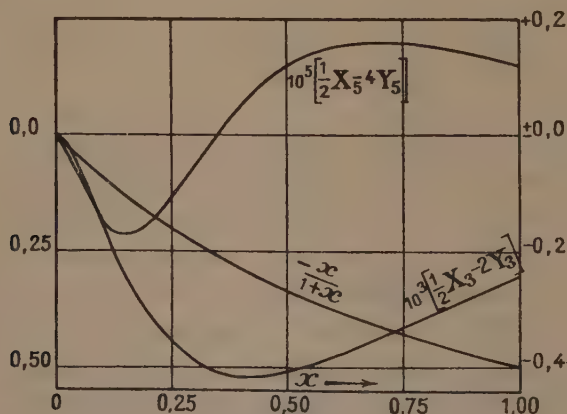


FIG. 12.

GRONWALL, LA MER et SANDVED ont évalué numériquement suffisamment de termes pour permettre la confrontation de cette formule avec les déterminations résultant des mesures les plus précises. La figure 12 montre l'importance des termes 3 et 5 de la série formule (26) par rapport au terme de DEBYE. On voit que l'écart le plus grand aura lieu pour les solutions très diluées, les termes 3 et 5 étant alors de même signe.

En s'en tenant à ces deux termes 3 et 5, la figure 13 donne les

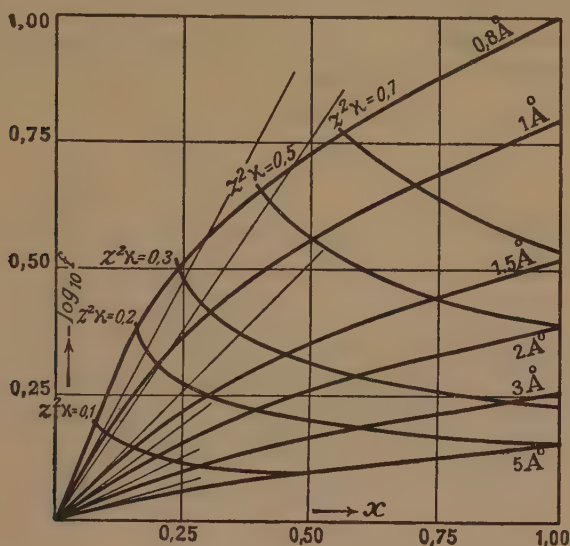


FIG. 13.

valeurs de $\log f_{10}$ à 25° calculées pour différents rayons ioniques a . Pour des rayons compris entre 5 et 1,5 Å ($z_1 = z_2 = 1$) la courbe a la même allure que celle de DEBYE (fig. 7) mais, lorsque le rayon ionique devient plus petit, la courbe présente un point d'inflexion et coupe sa tangente à l'origine. Ce point d'inflexion apparaît pour des rayons d'autant plus grands que la valence est plus élevée. Pour un sel bi-bivalent, la courbe coupe sa tangente si le rayon est plus petit que 6,5 Å.

La différence entre la formule de DEBYE et HÜCKEL et celle, plus complète, de GRONWALL, LA MER et SANDVED, surtout marquée aux grandes dilutions, peut être mise aussi en évidence de la façon suivante en portant en abscisse les racines carrées de la force ionique.

$$\sqrt{\mu} = \sqrt{\sum_i c_i z_i^2}$$

et en ordonnées :

$$y = \frac{-\frac{z^2 \varepsilon^2}{2DkT} \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{1000DkT}}}{\text{Log } f} \times \sqrt{\sum_i c_i z_i^2}$$

La formule de DEBYE et HÜCKEL doit donner dans ce mode de représentation une droite coupant l'axe des y au point d'ordonnée 1. Celle de GRONWALL, LA MER et SANDVED conduit à une courbe présentant un minimum vers les grandes dilutions, d'autant plus accusé que le rayon ionique est plus petit, et une portion rectiligne qui se rapproche de la droite de DEBYE et HÜCKEL à mesure que la concentration augmente (fig. 14).

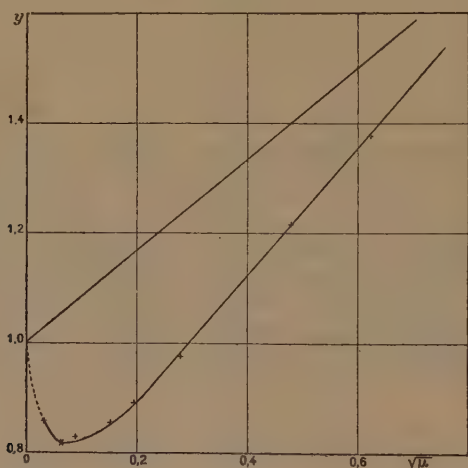


FIG. 14. — Différence entre la formule de DEBYE et HÜCKEL (droite supérieure) et celle de GRONWALL, LA MER et SANDVED (courbe à minimum). Les + représentent les valeurs calculées à partir des mesures de LA MER et PARKS sur le sulfate de zinc.

Dans le cas d'un sel donnant deux ions de valences différentes, le calcul de $\text{Log } f$ a été fait par LA MER, GRONWALL et GREIFF [15]. Avec les mêmes restrictions que pour un sel symétrique, l'utilisation de la solution complète de l'équation du potentiel conduit à une formule en série analogue à la formule (26). Les termes du 2^e et du 3^e ordre ont été évalués numériquement par les auteurs.

Si l'on confronte les résultats des expériences de BRAY [4], reprises par COWPERWAITT et LA MER [7], avec la théorie, on constate que, alors que la formule approchée de DEBYE et HÜCKEL ne

rendait pas compte des faits, même aux plus grandes dilutions étudiées, la formule de GRONWALL, LA MER et SANDVED conduit à une représentation correcte jusqu'à une concentration approchant de $\frac{M}{100}$. Il en est de même pour les expériences de LA MER et PARKS [23]. Enfin, LANGE et MEIXNER [24] ont trouvé, en utilisant la fonction de GRONWALL pour le potentiel, un accord entre la formule théorique et les résultats expérimentaux (chaleurs de dilution) s'étendant sur une plus grande échelle qu'avec l'approximation de DEBYE. En outre, ils obtiennent des valeurs plus plausibles du rayon ionique a . Pour les ions alcalins et alcalino terreux en solutions, ils trouvent, en effet :

$$a_{Li} < a_K < a_{Cs} \quad \text{et} \quad a_{Ca} < a_{Mg}$$

ce qui est en accord avec les expériences de DARMOIS [8] sur la variation du pouvoir rotatoire des tartrates par addition d'halogénures alcalins ou alcalino terreux.

En définitive, les deux méthodes : celle de BJERRUM, et celle de GRONWALL et LA MER conduisent à des résultats à peu près identiques ; mais la dernière se prête plus aisément à des vérifications quantitatives, au moins dans le cas des sels binaires symétriques où la convergence de la série est rapide.

Conclusion.

Cependant, la concentration à partir de laquelle la théorie même développée cesse de s'appliquer est, dans beaucoup de cas, très faible. Si bien que la critique de la théorie a été poursuivie par divers auteurs et que, même dans le domaine des solutions très diluées, la validité du calcul de DEBYE et HÜCKEL a été mise en doute, en particulier l'emploi de la statistique de BOLTZMANN. Le caractère approché de l'équation de BOLTZMANN-POISSON a été particulièrement mis en évidence par ONSAGER [28].

La statistique de BOLTZMANN ne serait en définitive applicable que pour les faibles concentrations, les petites charges et les grands diamètres.

Malheureusement, les tentatives faites par voie mathématique n'ont conduit à aucune amélioration sérieuse de l'équation de POISSON-BOLTZMANN [11, 18, 20, 29].

Il est donc logique de conclure que, dans le domaine des solutions diluées, la méthode de DEBYE et HÜCKEL est la première qui ait conduit avec succès à la détermination capitale du potentiel en un point d'une solution et qu'aucune amélioration fondamentale n'y a été apportée. La preuve théorique de la validité de la loi limite peut être considérée comme faite. Mais, il est indispensable de déterminer, par des mesures de haute précision, la région à partir de laquelle cette loi limite cesse de s'appliquer, et la grandeur des écarts, ceux-ci ayant une signification physique importante pour la connaissance profonde de la constitution de la solution.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1. L. H. ADAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 1915, 494.
2. N. BJERRUM. — *Kgl. Danske Videnskab. Selskab* [7], **4**, 1906, 1.
3. — *Kgl. Danske Videnskab. Selskab* [7], **9**, 1926, 1.
4. U. B. BRAY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1927, 2372.
5. J. N. BRÖNSTED. — *Z. Physik. Chem.*, **102**, 1922, 169.
6. J. N. BRÖNSTED et V. K. LA MER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1924, 555.
7. I. A. COWPERTHWAIT et V. K. LA MER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1931, 4333.
8. E. DARMOIS. — *Réunion internationale de Chimie physique*, 1928, p. 25-40.
9. P. DEBYE et E. HÜCKEL. — *Physik. Z.*, **24**, 1923, 185.
P. DEBYE. — *Physik. Z.*, **25**, 1924, 97.
— *Z. Physik. Chem.*, **130**, 1927, 56.
— *Z. f. Elektrochem.*, **39**, 1933, 478.
— *Struktur der Materie*-S. Hirzel, Leipzig, 1933.
- P. DEBYE et J. McAULAY. — *Physik. Z.*, **26**, 1925, 22.
- P. DEBYE et L. PAULING. — *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1925, 2129.
- P. DEBYE et H. FALKENHAGEN. — *Physik. Z.*, **29**, 1928, 121 et 401.
10. H. FALKENHAGEN. — *Electrolytes*. Traduction Alcan, Paris, 1934.
11. R. H. FOWLER. — *Proc. Camb. Soc.*, **22**, 1925, 861.
— *Trans. Farad. Soc.*, **23**, 1927, 434.
12. R. M. FUOSS et C. A. KRAUSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1933, 1019 et 2396.
13. I. CH. GHOSH. — *J. Chem. Soc. Lond.*, **113**, 1918, 449, 627, 707 et 790.
14. T. H. GRONWALL, V. K. LA MER et K. SANDVED. — *Physik. Z.*, **29**, 1928, 358.
15. T. H. GRONWALL, V. K. LA MER et L. J. GREIFF. — *J. Phys. Chem.*, **35**, 1931, 2245.

16. P. GROSS et O. HALPERN. — *J. Chem. Phys.*, **2**, 1934, 188.
17. R. E. HALL et W. D. HARKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1916, 2658.
18. O. HALPERN. — *J. Chem. Physics*, **2**, 1934, 85.
19. E. HÜCKEL. — *Physik. Z.*, **26**, 1925, 93.
20. H. A. KRAMERS. — *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, **30**, 1927, 145.
21. J.-J. van LAAR. — *Archives Musée Teylor* (II), **7**, 1900, 59.
22. — *Z. Phys. Chem.*, **18**, 1895, 274 ; **19**, 1896, 318.
23. V. K. LA MER et W. G. PARKS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1931, 2040.
24. E. LANGE et J. MEIXNER. — *Physik. Z.*, **30**, 1929, 670.
25. G. N. LEWIS et M. RANDALL. — *Thermodynamics and the Free Energ. of Chemical Substances*, New-York, 1923.
26. S. R. MILNER. — *Phil. Mag.*, **23**, 1912, 551 ; **25**, 1913, 742.
27. H. MÜLLER. — *Physik. Z.*, **28**, 1927, 324.
28. L. ONSAGER. — *Chem. Rev.*, **13**, 1933, 77.
29. R. van RYSELBERGHE. — *J. Chem. Physics.*, **1**, 1933, 203.
30. G. SCATCHARD. — *Physik. Z.*, **33**, 1932, 297.
31. W. SUTHERLAND. — *Phil. Mag.*, **14**, 1907, 1 ; **16**, 1908, 497.
32. WYMAN. — *Phys. Rev.*, **35**, 1930, 628.



CHAPITRE II

- 1° Objet du travail.
- 2° Méthode.
- 3° Appareillage.
- 4° Purification des produits et préparation des électrodes.

1° Objet du travail.

Afin de déterminer la part des différentes forces entrant en jeu dans les actions interioniques, je me suis proposé d'atteindre d'une part, avec grande précision, l'activité moyenne de sels de type de valence 2-2 et 1-2 pour lesquels les attractions électrostatiques doivent être particulièrement élevées et d'autre part l'activité de chacun des ions constitutifs.

En outre, les sels considérés donnant lieu à une hydrolyse notable, j'ai été amenée à étudier celle-ci pour savoir si l'on ne devait pas tenir compte de ce phénomène et apporter une correction aux résultats précédents.

Enfin, j'ai calculé, à partir des activités, certaines données thermochimiques importantes, en particulier la chaleur de dilution des électrolytes étudiés.

2° Méthode.

a) ACTIVITÉ MOYENNE

La méthode la plus directe et la plus précise permettant d'obtenir l'activité d'un électrolyte est celle qui utilise la mesure des forces électromotrices (f. e. m.) de piles sans transport.

Soit une chaîne constituée par une solution dans laquelle plongent deux électrodes réversibles l'une par rapport au cation M , l'autre par rapport à l'anion A ; cette dernière étant, en général, formée d'un métal P en contact avec un sel très peu soluble de P et de A .

Soit c la concentration de l'électrolyte $M_{\nu_1} A_{\nu_2}$ étudié qui donne par dissociation ν_1 ions M de valence z_1 et ν_2 ions A de valence z_2 ($\nu_1 = -z_2$, $\nu_2 = z_1$), c'est-à-dire $\nu = \nu_1 + \nu_2$ ions au total.

Si on désigne par a_1 et a_2 les activités respectives du cation et de l'anion, et par f_1 et f_2 les coefficients d'activité correspondants, nous avons vu que :

$$a_1 = \nu_1 c f_1 \quad , \quad a_2 = \nu_2 c f_2 \quad (28)$$

et que l'on définit le coefficient moyen f d'activité des ions ou coefficients d'activité du sel par :

$$f^\nu = f_1^{\nu_1} \cdot f_2^{\nu_2} \quad (29)$$

La variation d'énergie libre est égale à :

$$\overline{F} - \overline{F}^0 = RT \cdot \text{Log } a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}$$

les activités a_1 et a_2 étant rapportées à un état de référence, celui pour lequel les activités de chacun des ions sont égales à 1.

Si E représente la force électromotrice de la pile et n le nombre de faradays $\mathcal{F}$ traversant l'élément, le travail utilisable relatif au processus dont la pile est siège est égal à $-n \mathcal{F} E$; par conséquent :

$$E = E_0 - \frac{RT}{n \mathcal{F}} \text{Log } a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \quad (30)$$

E_0 désignant la force électromotrice correspondant à l'état de référence de l'électrolyte étudié est appelé potentiel normal.

En tenant compte des relations (28) et (29), l'équation (30) devient :

$$E = E_0 - \frac{\nu RT}{n \mathcal{F}} \text{Log } (\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2})^{\frac{1}{\nu}} \cdot cf \quad (31)$$

Si donc on peut déterminer E_0 , on déduira directement le coefficient d'activité f d'une mesure de force électromotrice.

DÉTERMINATION DE E_0 .

1° La méthode permettant d'atteindre E_0 a été indiquée par LEWIS. Elle consiste à étudier les variations de la quantité :

$$E'_0 = E + \frac{\nu RT}{n \mathcal{F}} \text{Log} (\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2})^{\frac{1}{\nu}} \cdot c \quad (32)$$

en fonction de $\sqrt{c}$ et à extrapoler pour $c = 0$. En effet, en tenant compte de (31), la relation (32) est équivalente à :

$$E'_0 = E_0 - \frac{\nu RT}{n \mathcal{F}} \text{Log } f \quad (33)$$

Lorsque c tend vers zéro, f tend vers 1 (à la limite, l'activité se confond avec la concentration) ; E'_0 tend donc vers E_0 . Si la courbe représentant la fonction $E'_0 = \varphi(\sqrt{c})$ possède pour les grandes dilutions une portion rectiligne, l'extrapolation se fait aisément. D'autant plus que si la manière de voir de DEBYE est exacte, on connaît la valeur de la tangente à l'origine de la courbe. En effet, nous avons vu que, à dilution infinie, la théorie conduit à la relation (20) qui peut se mettre sous la forme simplifiée :

$$\text{Log } f_i \rightarrow - B z_i^2 (\sum c_i z_i^2)^{\frac{1}{2}}$$

B étant une constante ne dépendant que de la température et de la constante diélectrique du milieu. Par conséquent pour :

$$c \rightarrow 0, \quad E'_0 \rightarrow E_0 + (\nu \nu_1 \nu_2)^{\frac{3}{2}} \frac{RTB}{n \mathcal{F}} \sqrt{c}$$

2° Malheureusement, cette méthode simple présente de multiples inconvénients. Tout d'abord, elle utilise uniquement pour déterminer la grandeur si importante qu'est le potentiel normal E_0 les résultats obtenus aux très grandes dilutions qui sont, sinon mauvais, du moins les moins certains : les mesures en solutions peu concentrées sont délicates à cause de la faible conductibilité du liquide et surtout parce que l'équilibre entre l'électrode M et les ions de la solution semble s'établir avec un certain frottement ; en outre, la solubilité du sel très peu soluble utilisé dans la deuxième électrode peut, lorsque la concentration de l'électrolyte devient très faible, ne plus être négligeable devant celle-ci, et la légitimité de la correction que l'on fait alors subir à la concentration de l'ion commun (A) est discutable. Enfin dans bien des cas, la portion rectiligne de la courbe φ est ou trop courte, ou ne pos-

sède pas l'inclinaison voulue par la théorie de DEBYE, de telle sorte que l'extrapolation devient incertaine.

C'est pour pallier à ces inconvénients et obtenir une valeur plus sûre de E_0 que LA MER opère de la façon suivante : il détermine toujours E'_0 par la relation (32) à partir des résultats expérimentaux, mais il calcule d'autre part $\log f$ par une formule théorique [voir (26)] pour les concentrations utilisées et pour différentes valeurs arbitraires du rayon ionique a . On a ainsi, par la relation (33), pour chaque a essayé une série de valeurs de E_0 dépendant de la concentration. Si on trouve une valeur de a pour laquelle E_0 ne varie pas avec la concentration, c'est, d'une part que la formule théorique utilisée pour le calcul de $\log f$ s'applique, d'autre part que la valeur constante E_0 trouvée de cette façon est bien le potentiel normal cherché.

Cette méthode paraît longue et fastidieuse, mais on peut réduire le nombre des tâtonnements en remarquant que, dans un certain domaine de concentration, les courbes $E_0 = \psi(a, \sqrt{c})$ à valeur constante de a sont des droites concourant au même point. Deux essais convenablement choisis doivent donc suffire pour déterminer le point d'intersection qui donne immédiatement le E_0 cherché.

Quoi qu'il en soit, d'ailleurs, cette façon de procéder s'applique dans une échelle de concentration moins réduite que celle de LEWIS. Elle est donc plus sûre et même parfois la seule utilisable.

b) ACTIVITÉ DES IONS

La méthode des forces électromotrices permet aussi de déterminer, avec une certaine approximation, l'activité des ions.

Si on mesure par rapport à une électrode de référence, le potentiel de l'une des électrodes de la pile précédente, on a pour le cation par exemple :

$$E = E_0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \text{Log } a_1^{\nu_1} + \pi = E_0 - \frac{\nu_1 RT}{n\mathcal{F}} \text{Log } \nu_1 c f_1 + \pi \quad (34)$$

où π (potentiel de diffusion ou potentiel de jonction liquide) représente la différence de potentiel existant entre l'électrolyte étudié et la solution servant à faire la jonction avec l'électrode de référence.

Le détermination de E_0 se fait comme dans le cas d'une pile sans transport avec une erreur π_0 (limite de π pour $c = 0$).

L'erreur faite sur $\log f$ se réduit à $\pi - \pi_0$. Malheureusement, ni l'expérience, ni la théorie ne permettent, dans l'état actuel de la question [16] [44] [20], de calculer ces erreurs ; mais en solutions diluées il est probable que π est très voisin de π_0 et que par conséquent le coefficient d'activité déterminé ainsi l'est avec une assez bonne approximation.

3^o Appareillage.

Les forces électromotrices sont mesurées par la méthode d'opposition avec un potentiomètre de la Société des Ouvriers en Instruments de Précision de résistance totale égale à 20.000 ω . et permettant d'atteindre le centmillième de volt.

L'élément WESTON utilisé est comparé fréquemment à un étalon préalablement contrôlé par le Laboratoire central d'Electricité.

L'appareil de zéro est différent suivant la résistance intérieure de

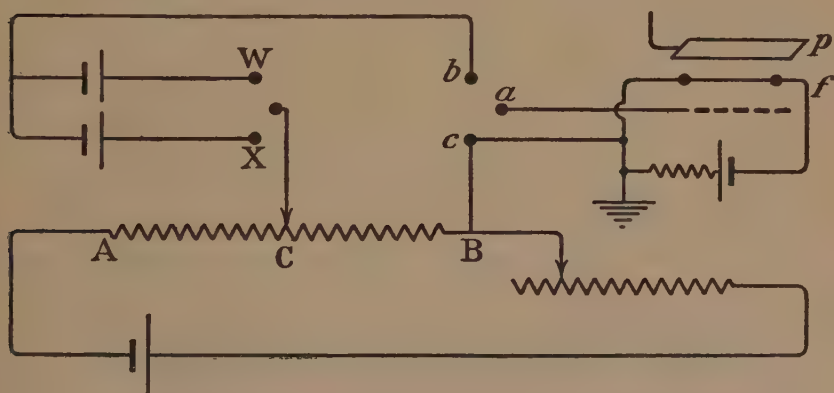


FIG. 15. — Montage potentiométrique avec triode électrométrique comme appareil de zéro.

la pile à mesurer. J'ai employé soit un galvanomètre donnant sur une échelle placée à 1 m. une déviation de 300 mm. par microampère, soit un galvanomètre donnant dans les mêmes conditions 1 mm. pour 1.10^{-10} ampères, soit enfin, dans le cas des très grandes résistances le montage électrométrique suivant :

La grille g d'une triode électrométrique $f g p$ (type GECO) peut être reliée soit à la terre (connection ac) soit au circuit du potentiomètre (connection ab), l'extrémité B du pont ACB étant elle-

même à la terre. Dans ces conditions, si on place sur le circuit plaque un galvanomètre G et si l'on compense le courant plaque lorsque la grille g est au potentiel zéro, toute variation du potentiel grille amené quand on établira la connection ab se traduit par une déviation du spot du galvanomètre.

La compensation du courant plaque peut être obtenue par une pile et des résistances variables [7] ; mais dans ce cas il existe une dérive et la stabilité est faible ; de telle sorte que la mesure ne peut être faite qu'à un millivolt près à peine. J'ai obtenu des résultats

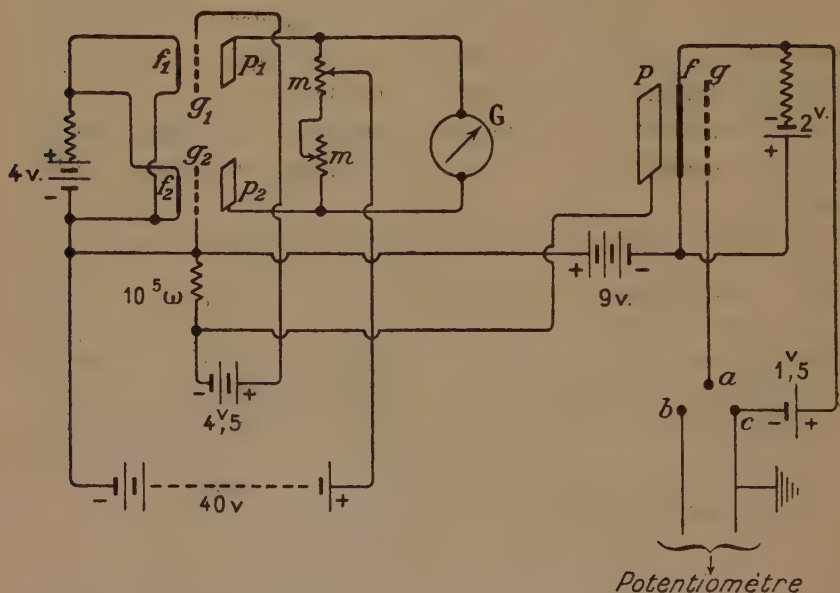


FIG. 16. — Schéma du montage de la triode électrométrique.

très supérieurs en réalisant la compensation du courant plaque au moyen de deux lampes triodes montées en opposition. La figure 16 représente le schéma du montage.

La plaque p est reliée aux deux grilles g_1 et g_2 par l'intermédiaire d'une grande résistance (10^5 ohms environ). Le chauffage des deux filaments $f_1 f_2$ est assuré par la même batterie d'accumulateurs. La tension plaque est obtenue grâce à une batterie d'accumulateurs, et à un double potentiomètre mm ; les plaques p_1 et p_2 étant reliées aux extrémités de celui-ci. Le galvanomètre G est placé en dérivation sur les plaques.

Pour obtenir la précision désirée, outre les précautions usuelles aux montages des lampes électrométriques (contacts soudés, blindage, prise à la terre soignée, emploi pour le chauffage d'accus de grande capacité), il est nécessaire de maintenir la lampe électrométrique à l'obscurité complète pour éviter des effets photo-électriques appréciables ; les potentiomètres *mm* doivent être très soignés de façon à avoir un très bon contact aux curseurs ; la connection *abc* est délicate, les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus en utilisant un interrupteur à mercure sous gaz inerte (dans tout le montage d'ailleurs les interrupteurs étaient de ce type).

Dans ces conditions, et en employant un galvanomètre sensible à $6,6 \cdot 10^{-10}$ ampères on peut atteindre $2 \cdot 10^{-5}$ volt, la dérive s'annule moins de 5 minutes après que les courants de chauffage ont été établis et la stabilité est parfaite.

Les piles à étudier étaient montées dans des vases variés qui seront décrits à propos de chacune d'elles ; elles étaient placées dans un bac d'huile, contenu lui-même dans un grand thermostat à eau chauffé au gaz, avec régulateur au toluène ; pour les températures inférieures à la température ambiante, un excès de froid était apporté par une circulation d'eau refroidie sur de la glace ; enfin, la température de 0° était obtenue en remplaçant l'eau du thermostat par de la glace fondante. La constance de la température était ainsi réalisée à $\pm 0,05$, ce qui est amplement suffisant étant donné le faible coefficient de température des piles étudiées. La connection des électrodes avec le potentiomètre était faite par fils blindés et très bien isolés. Afin d'éviter toute fuite le long des parois de verre, du fait de la condensation de vapeur d'eau, des anneaux de garde de paraffine étaient placés autour des tubes de verre et le fil de cuivre soudé au platine était recouvert de bakelite.

4^o Purification des produits et préparation des électrodes.

L'eau est redistillée sur permanganate dilué et sur baryte dans un appareil en pyrex à réfrigérant de quartz et utilisée le jour même de la distillation. (*pH* 6,95, conductivité $1,2 \times 10^{-6}$ ohms-centimètres.)

L'azote (99,7 % azote, 0,3 % oxygène) est purifiée par passage dans une colonne de 1 m. d'une solution alcaline d'hydrosulfite de soude (10 % hydrosulfite MERCK, 10 % soude POULENC « pure pour analyse ») dans laquelle le gaz est pulvérisé en très fines bulles au travers d'une plaque poreuse.

L'hydrogène (électrolytique) est purifié comme l'azote sur hydrosulfite.

Le mercure ⁽¹⁾ est d'abord purifié par passage sur acide azotique puis électrolytiquement par la méthode indiquée par KOLOSOV [27] : l'anode, placée dans un premier bécber, est constituée par le mercure à purifier, dont la surface est fortement agitée afin de renouveler le contact avec la solution (NO_3H , 2 %), la cathode, située dans un deuxième bécber extérieur au premier, est un fil de platine, la densité de courant utilisée est de 0,1 ampère par dm^2 ; les métaux autres que l'argent, l'or et le platine se rassemblent dans l'espace situé entre les deux bécbers. On termine la purification par deux distillations : d'abord en présence de traces d'oxygène, puis sous pression très réduite d'azote.

Ce mercure est conservé sous azote dans un flacon analogue à un ballon de CHANCEL, d'où on l'extrait en produisant par la tubulure A une surpression d'azote (fig. 17).



FIG. 17.

Solutions. — Toutes les solutions sont préparées à 18° par dilution d'une solution mère avec de l'eau bidistillée dans des fioles jaugées.

(1) Lorsque le mercure a préalablement servi à faire des amalgames, il est bon d'oxyder les métaux étrangers en chauffant sous faible épaisseur, tout en envoyant dans la masse un courant d'air comprimé aussi divisé que possible.

Le *sulfate de cuivre* (produit MERCK) est purifié par cristallisations successives. La solution mère ($c = 1,130M$; $pH = 4,05$) est faite par pesée, son titre est vérifié par analyse (libération d'iode d'une solution d'iodure de potassium).

Le *chlorure de cadmium* (MERCK) est utilisé sans cristallisation préalable. Le dosage de la solution mère ($m = 0,1M$; $pH = 4,8$) est effectué sur le cadmium (transformation en carbonate puis dosage à l'état d'oxyde) et sur le chlore (dosé à l'état de chlorure d'argent). Les résultats concordent à 0,001 près. Du chlorure de cadmium préparé à partir de cadmium électrolytique et d'acide chlorhydrique pur a donné les mêmes résultats que le sel MERCK.

Le *sulfate de cadmium*, le *sulfate de zinc*, les *nitrates de cadmium*, *zinc* et *cuivre*... utilisés dans l'étude de l'hydrolyse sont des sels « pur POULENC » purifiés généralement par trois cristallisations successives.

Electrodes. — L'électrode de cuivre est constituée par un *amalgame de cuivre* (3 % *Cu*) préparé par électrolyse d'une solution de $SO_4 Cu$; 0,5*M* légèrement acidulée, avec cathode de mercure et anode de cuivre électrolytique, celle-ci étant entourée d'une gaine de papier filtre. La densité de courant est de 5 ampères par dm^2 de *Hg*, la tension de 12 à 14 volts. On poursuit l'électrolyse jusqu'à ce que la concentration du cuivre dans l'amalgame soit légèrement supérieure à 3 %, on la ramène à cette valeur par une addition convenable de mercure.

Cet amalgame forme un système de deux phases et GETMAN [15] a montré qu'il se comportait au point de vue du potentiel comme un cristal de cuivre unique. La composition de la phase solide serait *Cu Hg*.

L'amalgame est conservé sous la solution qui a servi à le préparer (1), débarrassée d'oxygène par passage d'azote, dans un ballon analogue à celui de la figure 17 mais à large tube de sortie. Au moment de l'utilisation on lave abondamment sous azote avec la solution à étudier.

L'électrode de cadmium est un *amalgame de cadmium* à 11 % *Cd* préparé par électrolyse à partir d'une solution de $SO_4 Cd$ 0,5*M*

(1) L'altération est beaucoup plus lente sous la solution mère que sous azote.

(MERCK), d'une anode de cadmium électrolytique et d'une cathode de mercure purifié. Les électrodes sont placées dans deux béciers distincts, concentriques, et la baguette de cadmium est entourée d'une gaine de papier filtre. La densité du courant utilisé est de 1 à 2 ampères par dm^2 sous 20 volts de tension. Cet amalgame serait constitué d'une phase solide Cd_2Hg_7 , stable en présence d'une solution de cadmium dans le mercure dans des limites de température assez étendues [26]. La température de fusion du composé Cd_2Hg_7 est de l'ordre de 70° et sa température de solidification de 60° . Par refroidissement, un amalgame à 12, 5 % Cd [23] se comporte normalement de 60° à 0° et un amalgame à 10 % Cd [41] de 51° à 0° ; en outre, les anomalies observées par températures décroissantes sont temporaires [48]. Il y a donc tout lieu de croire que l'amalgame à 11 % sera normal dans les limites de températures étudiées, c'est-à-dire de 0° à 45° .

L'amalgame est conservé dans un ballon représenté figure 17 sous la solution qui a servi à le préparer, débarrassée d'oxygène par passage d'azote. Etant donnée sa consistance, il est nécessaire de le chauffer au bain-marie, sous sa solution mère, au moment de l'utilisation, de façon à ce qu'il ne forme qu'une phase. La quantité utile est prélevée sous azote, et, toujours sous azote, lavée abondamment à l'eau distillée tiède, puis avec la solution avec laquelle elle doit être mise en présence.

Un tel amalgame présente par rapport à du cadmium pur une différence de potentiel de 0,0505 volt à 25° [40] [14] [23].

L'électrode réversible par rapport aux ions SO_4^{--} est constituée soit par du *mercure et du sulfate mercurieux* préparé par la méthode électrolytique de HULETT [24], soit par du *sulfate de plomb en présence d'amalgame de plomb*.

Le sulfate de plomb et l'amalgame de plomb (3 % Pb) ont été préparés à partir du nitrate de plomb (produit MERCK recristallisé). La préparation a été effectuée suivant les indications de BRAY [6] et de HENDERSON [21].

L'électrode réversible par rapport aux ions Cl^- est une électrode *argent-chlorure d'argent*. Après avoir essayé différents modes de préparation : chloruration d'une lame ou d'un fil d'argent recouverts préalablement d'argent électrolytique; argenture d'une lame, d'un fil ou d'une toile de platine chlorurés ensuite, le dépôt d'argent étant fait soit dans un bain de cyanure, soit dans une

solution d'azotate et la chloruration soit dans KCl , soit dans HCl ; la seule méthode qui ait donné des résultats satisfaisants est la suivante : [36] [39].

Un fil de platine de 5 cm. de longueur et de 0,4 mm. de diamètre enroulé en hélice est argenté dans un bain de cyanure double d'argent et de potassium sans excès de cyanure de potassium, les deux électrodes étant très éloignées l'une de l'autre (vase en H ayant une branche horizontale de 25 cm.) de façon à éviter la diffusion des ions CN^- vers la cathode. La solution est obtenue en précipitant le cyanure d'argent à partir du nitrate ⁽¹⁾ par une quantité juste suffisante de cyanure de potassium, le précipité est lavé par plusieurs litres d'eau distillée et redissous dans une quantité de cyanure de potassium calculée pour que celui-ci ne soit pas en excès. Dix heures d'électrolyse dans une solution 0,5 N et avec une intensité de 8 à 10 milliampères donnent un dépôt adhérent et brillant, qui ne jaunit pas si on le lave très abondamment dès l'arrêt du courant (20 litres d'eau distillée en 24 heures ne sont pas excessifs).

On prépare ensuite une pâte d'oxyde d'argent par précipitation du nitrate d'argent par la soude; le précipité, à grains très fins, lavé et essoré, constitue, délayé à l'eau distillée, une pâte plastique dont on enrobe la spirale de platine argenté. La réduction de l'oxyde s'effectue au four à 430° pendant 6 heures; les fentes qui se produisent étant rebouchées à la pâte et l'oxyde réduit. On obtient ainsi une masse d'argent pur assez poreuse, parfaitement adhérente au platine.

La chloruration peut être faite soit dans HCl ; 0,5 M soit dans KCl ; N . Avec une intensité de 8 milliampères on obtient au bout d'une heure un dépôt adhérent, légèrement rosé à la lumière. Il n'est pas indispensable d'effectuer la chloruration à l'obscurité, les électrodes obtenues en l'absence ou non de lumière ayant le même potentiel.

En respectant les précautions indiquées ci-dessus, les électrodes sont parfaitement reproductibles et constantes pendant plusieurs mois. La force électromotrice de la chaîne $Ag | AgCl | KCl, N | Hg_2Cl_2 | Hg$ à 25° est pour toutes les électrodes préparées 0,0455 à moins de 0,0001 près, valeur identique à celle adoptée par LEWIS

(1) Tous les produits utilisés dans la préparation des électrodes étaient des produits de Merck.

d'après les mesures de GERKE [13] ; elle varie linéairement en fonction de la température, le coefficient de température ($3,4 \cdot 10^{-4}$ volt par degré) mesuré entre 10° et 35° est égal à celui trouvé par L. WOLF [49] sur la chaîne $Ag | AgCl | HCl ; 0,1N | Hg_2Cl_2 | Hg$.

L'électrode au calomel utilisée comme élément de référence dans la mesure des activités des ions et dans l'étude de l'hydrolyse est une électrode à KCl $0,1N$. Il est en outre, construit trois éléments à : KCl $0,1N$; KCl $1N$; KCl sat. qui servent à contrôler le premier.

Une bouillie de calomel MERCK et de mercure purifié est agitée

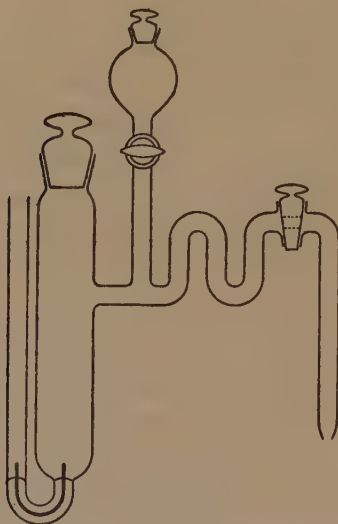


FIG. 18. — Vase pour électrode au calomel.

pendant 24 heures en présence de la solution de chlorure de potassium (MERCK) correspondante, avant de servir à la confection de l'élément. Le vase utilisé a la forme représentée fig. 18, un petit réservoir permet de laver la portion du siphon qui a trempé dans le liquide de jonction (KCl saturé).

Les forces électromotrices trouvées en connectant deux à deux les éléments au calomel sont à 25° :

	volt
I. $Hg Hg_2Cl_2 KCl\ 1N KCl\ sat. Hg_2Cl_2 Hg$	0,0895
II. $Hg Hg_2Cl_2 KCl\ 0,1N KCl\ sat. Hg_2Cl_2 Hg$	0,0367
III. $Hg Hg_2Cl_2 KCl\ 0,1N KCl\ sat. KCl\ 1N Hg_2Cl_2 Hg$	0,0528

Pour la chaîne III la valeur est à 0,0001 volt identique à celle que l'on déduit des potentiels standards adoptés par LEWIS [37].

	<i>E</i> (volt)
Electrode décinormale	—0,3351
Electrode normale.....	—0,2822
Electrode saturée	—0,2458

Les chaînes I et II ont un écart de 0,0002 et 0,0003 volt avec les valeurs déduites des potentiels ci-dessus ce qui est sans aucun doute dû à l'électrode saturée dont la reproductibilité est la moins bonne.



CHAPITRE III

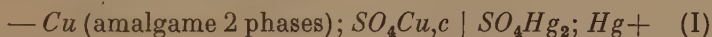
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

- 1° Coefficient moyen d'activité.
- 2° Coefficients d'activité individuels des ions.
- 3° Etude de l'hydrolyse.
- 4° Données thermochimiques.

1° Coefficient moyen d'activité.

a) SULFATE DE CUIVRE

En vue d'obtenir le coefficient moyen d'activité f du sulfate de cuivre, j'ai étudié la chaîne :



à différentes concentrations c et à différentes températures.

La force électromotrice E d'une telle pile est égale à :

$$E = E_0 - \frac{RT}{2 \mathcal{F}} \text{Log } c^2 f_{Cu} \cdot f_{SO_4} \quad (35)$$

où E_0 est le potentiel normal de la pile ; f_{Cu} et f_{SO_4} les coefficients d'activités respectifs des ions Cu^{++} et SO_4^{--} .

Le coefficient moyen d'activité f étant égal à :

$$f = (f_{Cu} \cdot f_{SO_4})^{1/2}, \quad (36)$$

l'expression (35) est équivalente à :

$$E = E_0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \text{Log } cf. \quad (37)$$

La méthode de mesure et la purification des produits ont été indiquées dans le chapitre précédent.

La pile est montée dans un vase à deux compartiments identiques, réunis par une branche horizontale à robinet non graissé (fig. 19).

De façon à éviter tout passage de sulfate mercurieux dans le compartiment contenant l'amalgame, le remplissage est terminé par celui-ci ; on ferme le robinet dès que le niveau du sulfate de cuivre a atteint HH' , et on le paraffine soigneusement.

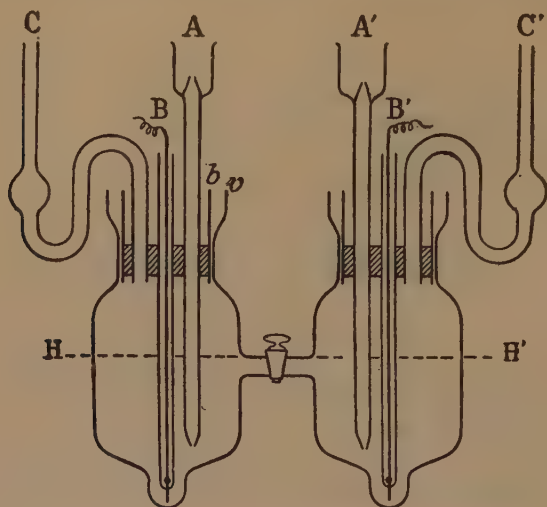


Fig. 19. — Vase pour pile sans transport.

Chaque compartiment est fermé par un bouchon de caoutchouc paraffiné à sa partie inférieure, inclus dans un rodage et qui laisse passer trois tubulures A , B , C . On place un peu de mercure dans la tubulure C , ainsi qu'à la surface du bouchon et entre les parois b et v , de façon à éviter toute rentrée d'air. Un courant d'azote est alors envoyé dans chaque compartiment par les tubulures A et A' pendant 15 minutes. Pour éviter toute variation de concentration due au barbotage d'azote, le courant gazeux, avant de pénétrer dans la pile, traverse un barboteur plongé dans le thermostat et contenant la même solution que celle étudiée. On ferme A et A' par de petits bouchons paraffinés que l'on recouvre entièrement de mercure. Les tubulures B et B' assurent par un fil de platine soudé à un fil de cuivre, la connection avec le potentiomètre.

Dans ces conditions, on obtient des piles qui, même pour les solutions diluées, ont une force électromotrice remarquablement

constante, la condition essentielle étant l'absence absolue d'oxygène. A titre d'exemple le tableau suivant reproduit les résultats relatifs à une pile qui a pu être conservée 2 mois sans altération.

Pour chaque concentration, il est construit au moins trois piles différentes et sur chacune d'elles il est effectué une vingtaine de mesures espacées de 5 à 10 minutes. Dans chaque série, l'une quelconque des mesures s'écarte rarement de plus d'un dixmillième de volt de la moyenne de la série.

TABLEAU I.

$c = 0,565 M$		$t = 25^{\circ}$	
Date	f. e. m. 10^{-4} volt	Date	f. e. m. 10^{-4} volt
22-I-32 ; 12 h.	3.584	27-I-32	3.585
» 12 h. 15	3.585	28 »	3.584
» 12 h. 30	3.584	29 »	3.585
» 14 h.	3.584	30 »	3.585
» 15 h.	3.586		
» 16 h.	3.584	1-II-32	3.585
» 17 h.	3.585	2 »	3.585
» 18 h.	3.585	5 »	3.584
» 20 h.	3.585	9 »	3.585
		4-III-32	3.585
23-I-32	3.584	9 »	3.585
24 »	3.584	13 »	3.585
25 »	3.585		
26 »	3.585	Moyenne	3.585
		Ecart maximum.	± 1

Après séjour de 2 heures dans l'un des thermostats, la pile est toujours reportée à 25° de façon à vérifier sa constante qui est excellente si l'on prend soin d'éviter, par passage d'un courant d'azote, la rentrée d'air due à la diminution de pression consécutive aux variations de température.

Aux températures étudiées les phénomènes sont parfaitement réversibles, la force électromotrice est stable et reproductible ; sauf à 0° où les mesures sont peu fidèles. A $46^{\circ}5$, je n'ai eu aucune des difficultés signalées par COWPERTHWAIT et LA MER, pour le sulfate de cadmium.

Outre les mesures faites aux températures fixes de 0° , 15° , 25° , 35° et $46^{\circ}5$, il en était effectué un grand nombre d'autres, en lais-

sant très lentement refroidir, ou se réchauffer chaque thermostat. Etant donné la très faible capacité calorifique de la pile par rapport à celui-ci il y a équilibre de température à chaque instant et les

TABLEAU II.

c mol. gr./lit.	E_{obs} 10 ⁻⁴ volt	x 10 ⁻³ mol. gr. litre	ε 10 ⁻⁴ volt	E 10 ⁻⁴ volt	E'_o 10 ⁻⁴ volt
1,1300	3.514	0	0	3.514	3.545
0,5650	3.585	0	0	3.585	3.438
0,2825	3.668	0	0	3.668	3.343
0,1130	3.762	0	0	3.762	3.202
0,2825	3.951	0,27	0,6	3.952	3.036
0,0113	4.078	0,33	2	4.080	2.929
0,00565	4.170	0,41	7	4.177	2.848
0,00339	4.218	0,50	15	4.233	2.779
0,002825	4.242	0,535	19	4.261	2.754
0,001695	4.286	0,71	27	4.323	2.685
0,00113	4.325	0,805	59	4.384	2.637

points correspondants sont très satisfaisants, comme on peut s'en rendre compte sur les courbes (fig. 21).

Le tableau II donne la moyenne des résultats obtenus à 25°.

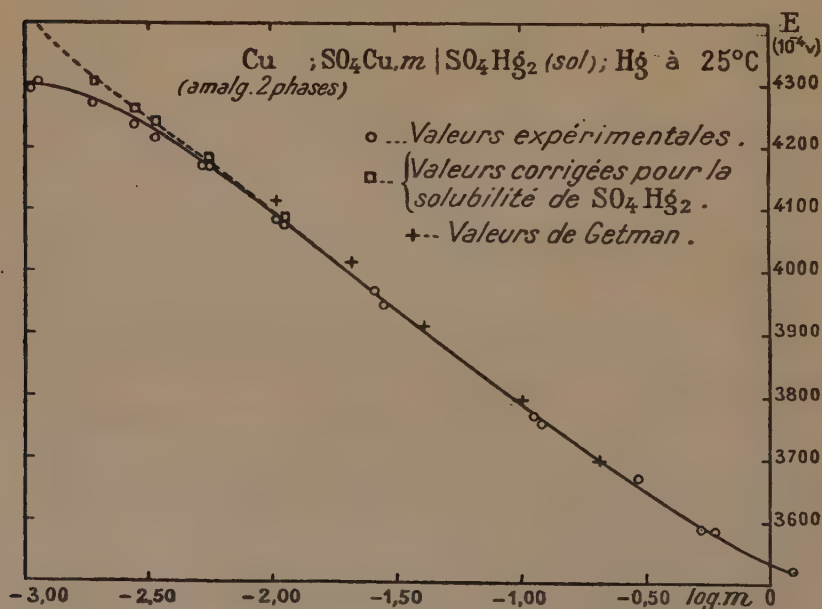


FIG. 20.

La figure 20, dans laquelle sont portés en abscisses les logarithmes des concentrations exprimées en molécules-grammes de sel dissous dans 1.000 gr. d'eau (molarités) et en ordonnées les forces électromotrices observées $E_{obs.}$, montre que les résultats sont en parfait accord avec ceux de GETMAN [15] pour les solutions concentrées ; mais qu'ils sont un peu inférieurs à ceux de cet

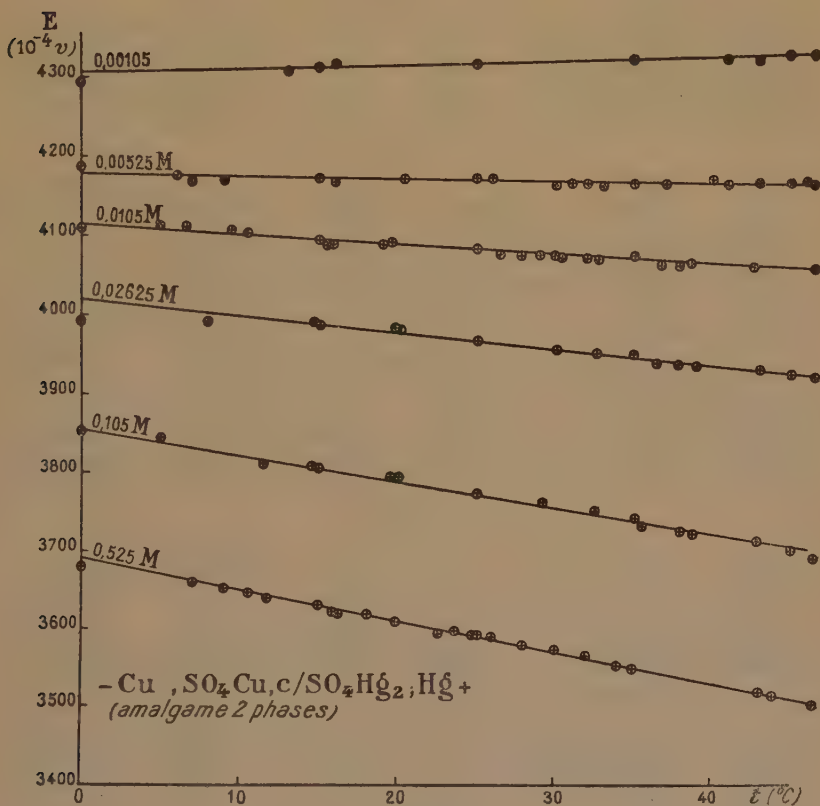


FIG. 21.

auteur pour les solutions diluées, ce qui peut s'expliquer par le fait que la solution de GETMAN était plus acide, donc moins hydrolysée aux grandes dilutions que la nôtre.

Le tableau III reproduit la moyenne des valeurs obtenues à 0° , 15° , 25° , 35° et $46^{\circ}5$.

Comme le montre la figure 21, la courbe représentant, pour chaque concentration, les variations de la force électromotrice observée en fonction de la température est une droite qui, pour les

TABLEAU III.

$c^{(1)}$ mol. gr./litre	E_{obs} 10^{-4} volt	$10^{-3} \times$ mol. gr. litre	$\bar{E}$ 10^{-4} volt	E 10^{-4} volt	E'_o 10^{-4} volt
$t = 0^\circ$					
0,525	3.690	0	0	3.690	3.539
0,105	3.852	0	0	3.852	3.322
0,02625	3.990 (4.019)*	0,20	0,5	(4.019)*	3.163
0,0105	4.110 (4.113)*	0,26	2,0	(4.115)*	3.044
0,00525	4.186 (4.179)*	0,35	5,6	(4.185)*	2.957
0,00105	4.296 (4.307)*	0,68	50,0	(4.357)*	2.744
$t = 15^\circ$					
0,525	3.630	0	0	3.630	3.470
0,105	3.803	0	0	3.803	3.244
0,02625	3.986	0,24	0,7	3.987	3.084
0,0105	4.095	0,30	2,3	4.097	2.966
0,00525	4.173	0,40	6,7	4.180	2.878
0,00105	4.314	0,75	57,0	4.371	2.669
$t = 25^\circ$					
0,525	3.592	2	0	3.592	3.427
0,105	3.771	0	0	3.771	3.192
0,02625	3.965	0,27	0,7	3.966	3.031
0,0105	4.083	0,34	2,7	4.086	2.916
0,00525	4.170	0,44	7,7	4.178	2.830
0,00105	4.318	0,82	62,0	4.380	2.619
$t = 35^\circ$					
0,525	3.550	0	0	3.550	3.379
0,105	3.739	0	0	3.739	3.141
0,02625	3.947	0,31	0,8	3.948	2.982
0,0105	4.072	0,37	3,0	4.075	2.866
0,00525	4.168	0,49	9,0	4.177	2.784
0,00105	4.324	0,88	68,0	4.392	2.572
$t = 46^\circ 5$					
0,525	3.504	0	0	3.504	3.327
0,105	3.704	0	0	3.702	3.084
0,02625	3.922	0,35	1	3.923	2.921
0,0105	4.058	0,42	4,5	4.062	2.808
0,00525	4.163	0,55	10	4.173	2.729
0,00105	4.328	0,92	78	4.406	2.518

(*) Valeurs extrapolées sur la droite représentant à chaque concentration la variation de la f. e. m. observée en fonction de la température, et qui sont utilisées dans la suite des calculs, les valeurs observées à 0° étant, comme on l'a indiqué, assez incertaines.

(1) Il n'est pas tenu compte de la variation de la concentration avec la température ; comme on peut s'en rendre compte par le calcul, cela entraîne sur E une erreur à peine supérieure à $1 \cdot 10^{-4}$ volt dans le cas le plus défavorable ($46^\circ 5$).

solutions les plus concentrées, a un coefficient angulaire négatif ; celui-ci diminue en valeur absolue lorsque la concentration diminue, l'annule pour $c = 0,0035$ environ, puis devient positif pour les solutions plus diluées. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de ce coefficient angulaire $\Delta E/\Delta t$ en 10^{-4} volt par degré.

TABLEAU IV.

c (mol. gr./litre)	0,525	0,105	0,02625	0,0105	0,00525	0,00105
$\Delta E/\Delta t$ (10^{-4} volt-degré)	— 4,00	— 3,27	— 2,15	— 1,25	— 0,32	+ 0,47

CORRECTION POUR LA SOLUBILITÉ DE $SO_4 Hg_2$.

Si la solubilité du sulfate mercurieux était négligeable, la force électromotrice de la pile serait correctement représentée par la formule (35) à toute concentration.

En fait, dès que la dilution devient grande, il faut tenir compte de l'excès x des ions SO_4^{--} apportés dans le compartiment positif du fait de cette solubilité. La force électromotrice observée est alors :

$$E_{obs} = E_0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log c(c+x)f_{Cu} \cdot f'_{so_4}, \quad (38)$$

où f représente le coefficient d'activité d'un ion dans le compartiment négatif (force ionique = $8c$) et f' celui d'un ion dans le compartiment positif [force ionique = $8(c+x)$].

La correction à faire subir à la force électromotrice observée est donc :

$$\varepsilon = E - E_{obs} = \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log \frac{c+x}{c} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} [\log f_{so_4} - \log f'_{so_4}]. \quad (39)$$

Comme il ne s'agit que d'une correction, on peut se contenter d'utiliser, pour les coefficients d'activité, les valeurs obtenues à partir de la formule de DEBYE et, en prenant pour a la valeur approximative de $3 \text{ \AA}$.

$$\log f_{so_4} = \frac{-4B\sqrt{8c}}{1 + Aa\sqrt{8c}} \quad (40)$$

$$\text{Log } f'_{\text{SO}_4} = \frac{-4B\sqrt{8(c+x)}}{1 + Aa\sqrt{8(c+x)}} \quad (41)$$

x peut être déterminé à partir du produit de solubilité p du sulfate mercurieux, lequel est lié à la solubilité μ de celui-ci dans l'eau pure à la température considérée. On a :

$$p = \mu^2 f_2^2 \quad (42)$$

en désignant par $f_2 = f_{\text{SO}_4} = f_{\text{Hg}_2}$ le coefficient d'un ion bivalent dans la solution de force ionique 8μ . Le tableau V donne les résultats de ce calcul.

σ est la solubilité interpolée sur la courbe $\sigma = f(t)$ construite à partir des valeurs données par BARRE [2]. Entre 16° et 50° , c'est une droite, elle a été prolongée rectilignement pour obtenir la valeur correspondant à 0° .

TABLEAU V.

t $^\circ\text{C}$	$10^{-3} \sigma$ gr./1.000 gr. de solution	μ 10^{-3} mol gr./litre	f_2	p
0	50	1,005	0,765	$0,59 \times 10^{-6}$
15	54	1,085	0,753	$0,67 \times -$
25	57,5	1,156	0,743	$0,74 \times -$
35	60,5	1,216	0,733	$0,795 \times -$
46,5	64	1,286	0,721	$0,86 \times -$

La concentration du sulfate de cuivre étant c , l'excès x de concentration des ions SO_4^{--} dans le compartiment positif est donné par :

$$x(c+x) f'_{\text{SO}_4} \cdot f'_{\text{Hg}_2} = p. \quad (43)$$

et $f'_{\text{Hg}_2} = f'_{\text{SO}_4}$.

On peut, en première approximation, négliger x devant c et calculer les coefficients d'activité d'après la relation (40). Mais, aux grandes dilutions, c est du même ordre de grandeur que x et la valeur ainsi trouvée est trop grossièrement approchée ; il faut alors la porter dans l'expression (41), calculer une meilleure valeur du coefficient d'activité, porter celle-ci dans (43) et ainsi de suite, par approximations successives (2 suffisent en général), on obtient la valeur correcte de x .

La courbe ci-dessous montre la régularité de cette correction. Les valeurs numériques de x sont données dans la 3^e colonne des tableaux II et III, les corrections ε correspondantes dans la 4^e colonne.

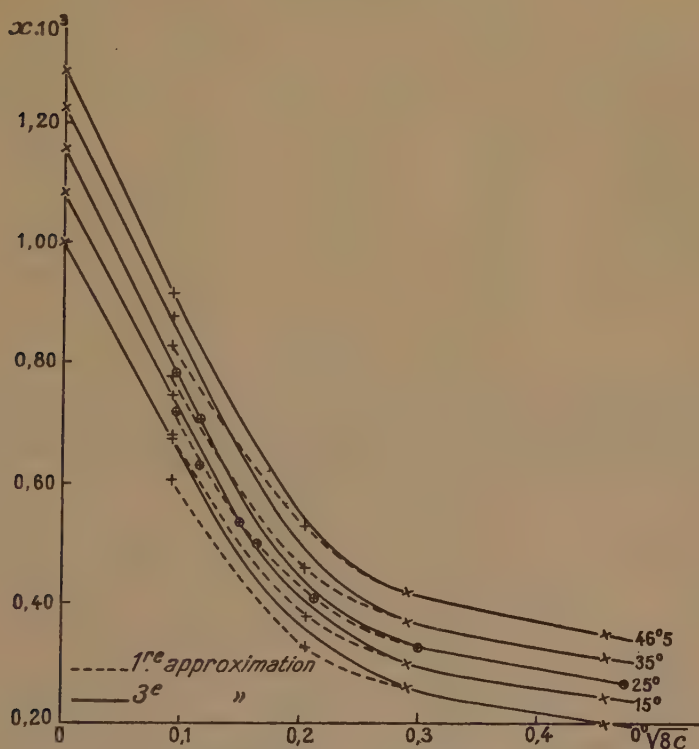


FIG. 22. — Variation de la correction pour la solubilité du sulfate mercurieux avec la concentration du sulfate de cuivre.

Remarque. — La plupart des auteurs effectuent cette correction sans tenir compte du 2^e terme :

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{2\mathcal{F}} (\text{Log } f_{\text{SO}_4} - \text{Log } f'_{\text{SO}_4})$$

de la relation [39], où ils la font porter sur E'_0 ; omission identique puisque cela revient à supposer que le coefficient d'activité des ions SO_4^{--} tend vers 1 lorsque la concentration de $\text{SO}_4 \text{ Cu}$ tend vers zéro, alors qu'il tend vers une valeur correspondant à la solubilité du sulfate mercurieux dans l'eau pure (colonne f_2 , tableau V).

A titre d'exemple, je reproduis les valeurs de ε_1 et celles de $\varepsilon_2(\varepsilon=\varepsilon_1-\varepsilon_2)$ à 25°, pour montrer la nécessité d'un tel calcul :

TABLEAU VI.

$\frac{c}{\text{mol. gr./litre}}$	$\frac{x}{10^{-3} \text{ mol. gr./litre}}$	$\frac{\varepsilon_1}{10^{-4} \text{ volt}}$	$\frac{\varepsilon_2}{10^{-4} \text{ volt}}$	$\frac{\varepsilon}{10^{-4} \text{ volt}}$
0,02825	0,27	1,2	0,6	0,6
0,0113	0,33	3,7	1,3	2
0,00565	0,43	9,4	2,5	7
0,00339	0,54	19,0	4,1	15
0,002825	0,52	24,0	5,1	19
0,001695	0,71	45,0	8,0	37
0,00113	0,81	69,4	10,8	59

DÉTERMINATION DE E_0 .

L'extrapolation par la méthode de LEWIS se fait ainsi qu'il a été exposé au chapitre II en calculant la quantité :

$$E'_0 = E + \frac{RT}{\mathcal{F}} \text{Log } c \quad (44)$$

et en prolongeant la courbe $E'_0 = \varphi(\sqrt{c})$ jusqu'à l'axe des ordonnées.

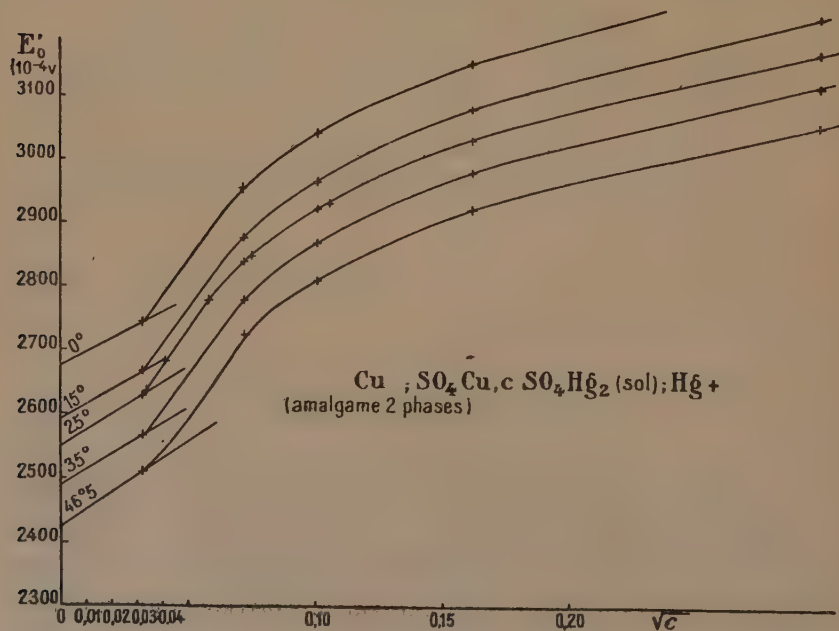


FIG. 23.

D'après la théorie de DEBYE, le coefficient angulaire de la tangente à cette courbe à l'origine doit être égal à $8 \sqrt{2} \cdot \frac{RTB}{\mathcal{F}}$ (car

$f_{Cu} = f_{SO_4} = 8 \sqrt{2} B \sqrt{c}$ lorsque c tend vers zéro).

La 6^e colonne des tableaux II et III donne les valeurs de E_o calculées par la relation (44). Les courbes de la figure 23 représentent les variations de E'_o en fonction de $\sqrt{c}$ aux principales températures étudiées. On voit que, pour les grandes dilutions ces courbes ne possèdent pas de portion rectiligne et que les tangentes aux derniers points expérimentaux sont très différentes de celles prévues par la théorie de DEBYE (droites figurées en traits pleins à gauche). On ne peut donc déterminer E_o par cette méthode.

Il faut alors essayer la méthode de LA MER, c'est-à-dire calculer $\text{Log } f$, pour différentes valeurs du paramètre a , par la formule (26) qui se réduit, dans le cas du sulfate de cuivre ($z=2$) et en s'en tenant aux trois premiers termes de la série à :

$$\begin{aligned} \text{Log } f = & -\frac{\varepsilon^2 z^2}{2 D k T a} \frac{x}{1+x} + \left(\frac{\varepsilon^2 z^2}{D k T a} \right)^3 \left[\frac{1}{2} X_3(x) - 2 Y_3(x) \right] \\ & + \left(\frac{\varepsilon^2 z^2}{D k T a} \right)^5 \left[\frac{1}{2} X_5(x) - 4 Y_5(x) \right] \quad (45) \\ x = \kappa a = & a \sqrt{\frac{4 \pi N \varepsilon^2}{1000 D k T}} \sqrt{8c} \end{aligned}$$

Le tableau ci-après donne les valeurs des constantes utilisées pour le calcul numérique de cette formule.

TABLEAU VII.

$$\begin{aligned} N &= 6,061 \times 10^{23} \\ k &= 1,372 \times 10^{-16} \\ \varepsilon &= 4,774 \times 10^{-10} \\ M &= 0,43429 \end{aligned}$$

$$A = \sqrt{\frac{4 \pi N \varepsilon^2}{1000 D k T}}$$

$$\frac{B}{A} = M \frac{\varepsilon^2}{2 D k T}$$

$$D = 78,54 [1 - 0,00460 (t - 25) + 0,0000088 (t - 25)^2] \text{ Wyman [50]}$$

t	$10^{-8} A$	$10^8 \cdot \frac{B}{A}$	$10^{14} \cdot M \left(\frac{\varepsilon^2}{D k T} \right)^2$	$10^{21} \cdot M \left(\frac{\varepsilon^2}{D k T} \right)^3$	$10^{35} \cdot M \left(\frac{\varepsilon^2}{D k T} \right)^5$
0	0,2294	1,5009	—	0,1434	0,06852
15	0,2311	1,5228	0,42716	0,1498	0,07366
25	0,2325	1,5407	0,44522	0,1551	0,07809
35	0,2340	1,5610	0,44888	0,1614	0,08339
46,5	0,2360	1,5876	—	0,1697	0,09073

Les valeurs de X et Y correspondant aux valeurs expérimentales de c ont été interpolées sur le tableau de GRONWALL et LA MER, mais étant donné la forme des courbes X_3 , X_5 , Y_3 , Y_5 , on ne peut pas interpoler linéairement entre deux valeurs consécutives de ce tableau ; les interpolations ont été faites en faisant passer par quatre points consécutifs une cubique.

Les valeurs de $\text{Log } f$ ainsi calculées sont alors introduites dans l'expression de E_o :

$$E_o = E'_o + \frac{RT}{\mathcal{F}} \text{Log } f. \quad (46)$$

La figure 24 reproduit les courbes de variation à $t=25^\circ$ de E_o

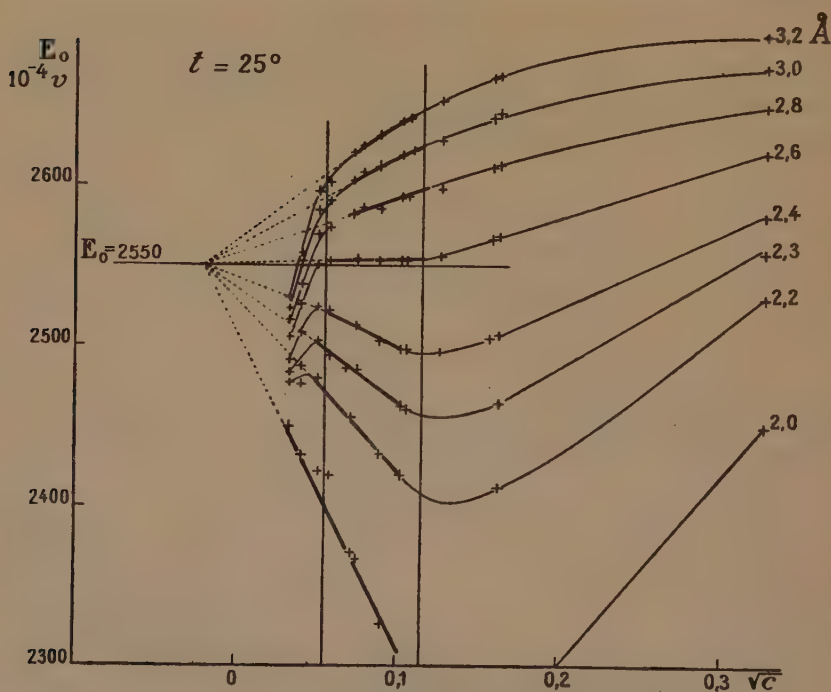


FIG. 24.

déterminé de cette façon en fonction de $\sqrt{c}$ pour différentes valeurs du rayon ionique a (exprimé en $\text{\AA}$) et montre que la formule de GRONWALL et LA MER ne semble s'appliquer au sulfate de cuivre que dans une zone très restreinte de concentrations (portion en trait gras). Pour les très grandes dilutions, en effet, l'aspect

est différent du faisceau de droites concourantes obtenu par LA MER et ses collaborateurs dans deux cas analogues : celui du sulfate de cadmium [30] et celui du sulfate de zinc [8].

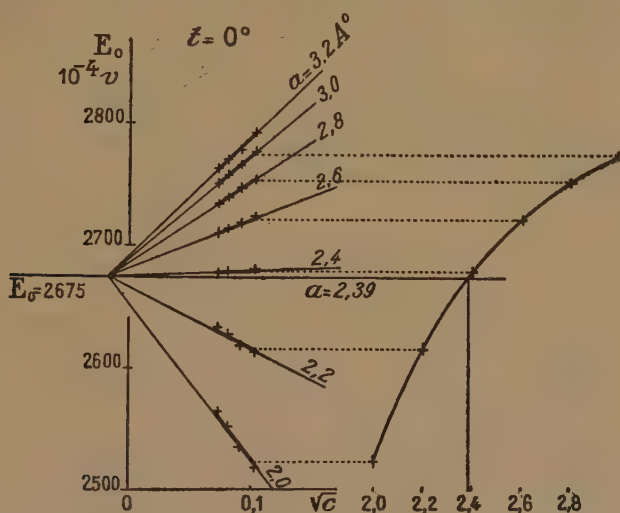


FIG. 25 a.

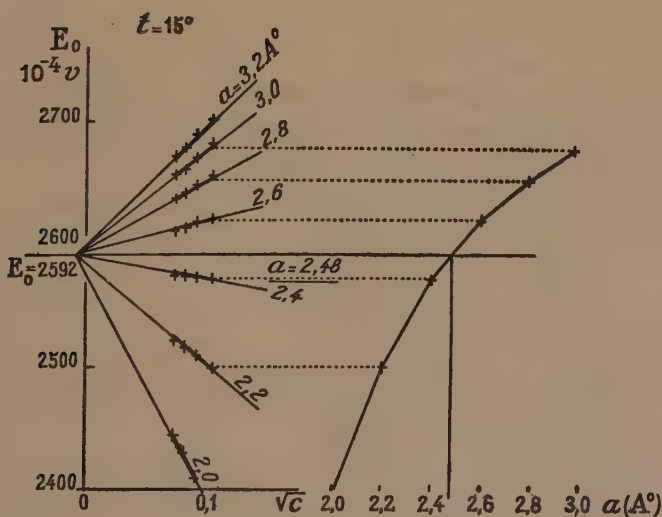


FIG. 25 b.

La valeur de E_0 ainsi déterminée ($E_0 = 0,2550$ volt) est nettement inférieure à celle trouvée par GETMAN ($E_0 = 0,2715$ volt). Mais on a vu que les valeurs de E obtenues par cet auteur sont un peu supé-

rieures aux nôtres pour les solutions diluées ; d'autre part, il n'a pas poussé très loin les mesures vers les grandes dilutions ; enfin

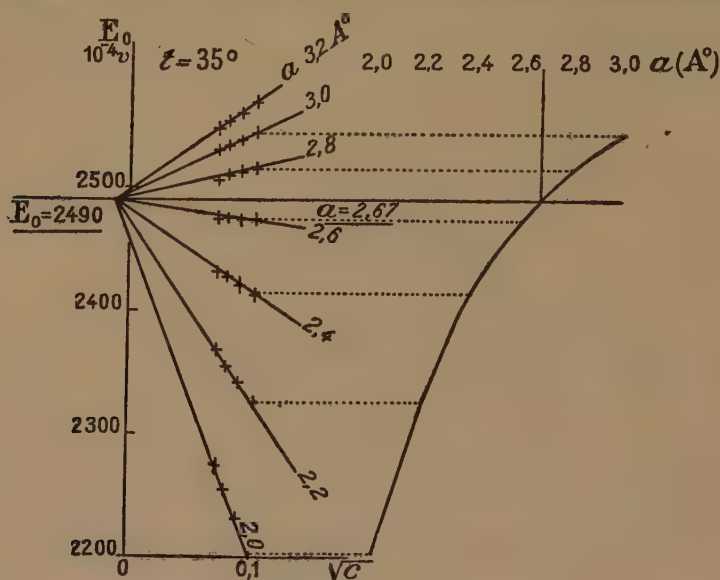


FIG. 25 c.

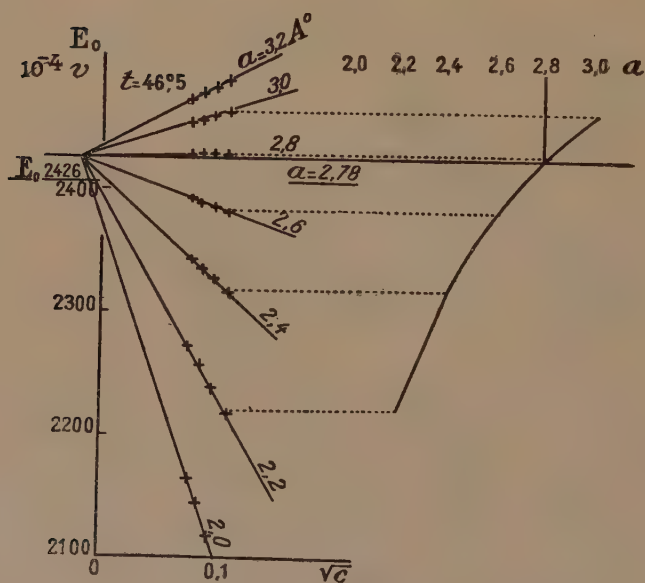


FIG. 25 d.

son extrapolation par la méthode de LEWIS est critiquable, la courbe $E'_0 = \varphi(\sqrt{c})$ n'ayant qu'une faible partie rectiligne et de coeffi-

cient angulaire supérieur à celui que permet de prévoir la théorie de DEBYE. Toutes ces raisons peuvent expliquer la divergence.

En s'en tenant au très petit intervalle de concentration où la formule de GRONWALL et LA MER paraît applicable, les figures 25 montrent, aux autres températures étudiées, les courbes $E_o = f(\sqrt{c})$ pour différentes valeurs de a .

Le tableau ci-dessous donne les valeurs obtenues par la méthode de LA MER, d'une part pour le potentiel normal E_o de la pile étudiée, d'autre part pour le rayon moyen a des ions dans le sulfate de cuivre.

TABLEAU VIII.

t ($^{\circ}\text{C}$)	0	15	25	35	46,5
E_o (10^{-4} v.)	2.675	2.592	2.550	2.490	2.426
a ($\text{\AA}$)	2,39	2,48	2,59	2,67	2,78

Si on porte en ordonnées les valeurs de E_o ainsi déterminées et en abscisses les températures correspondantes, on obtient une droite qui est parallèle aux droites $E_o' = f(t)$ pour les différentes concentrations étudiées : c'est la droite la plus inférieure de la figure 26, celle pour laquelle $c = 0$.

Ceci montre que le coefficient de température de E_o' est indépendant de la concentration et le fait que E_o , (c'est-à-dire E_o' pour $c = 0$) ait le même coefficient de température est une indication en faveur, sinon de l'exactitude absolue des valeurs de E_o , du moins de leur exactitude relative, toutes pouvant être décalées d'une quantité constante.

Quant au rayon ionique relatif au sulfate de cuivre, contrairement à ce qui a été trouvé pour le sulfate de cadmium [30] et le sulfate de zinc [8], il semble varier avec la température, très peu, il est vrai, mais cependant assez régulièrement, comme le montre la figure 27 ; et, fait assez surprenant, au premier examen, dans le même sens que celle-ci.

L'ensemble des résultats précédents montre que la formule de LA MER et GRONWALL conduit à une détermination du potentiel normal E_o qu'on ne peut considérer comme absolument certaine, car elle ne s'applique que dans un domaine très réduit de concentration.

Or c'est aux plus grandes dilutions que la correction due à la solubilité du sulfate mercurieux devient considérable ; peut-être

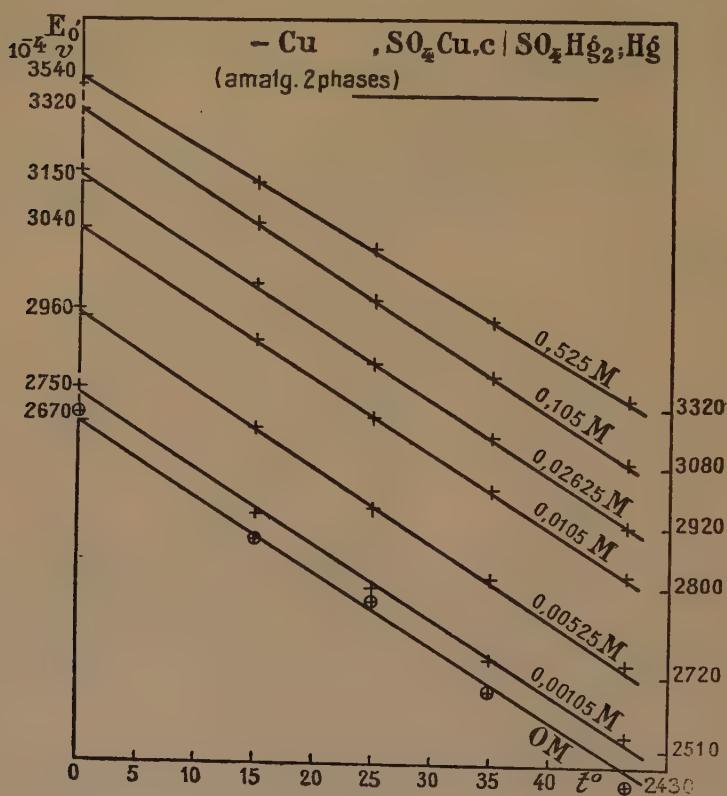


FIG. 26.

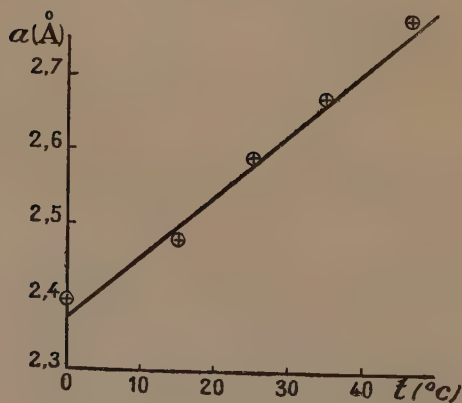


FIG. 27.

n'est-il plus légitime de considérer la pile comme sans transport ? Quoique la formule ne s'applique déjà plus alors que la correction est encore inférieure à 1 millivolt.

C'est pour être à l'abri d'une telle critique qu'il m'a paru nécessaire d'entreprendre la même série d'expériences en remplaçant l'électrode Hg/Hg_2SO_4 par $Pb/PbSO_4$, ce dernier corps étant plus insoluble que le sulfate mercurieux.

ELECTRODE PERMETTANT DE DIMINUER LA CORRECTION DE SOLUBILITÉ.

Les expériences sur la chaîne :

+ Cu (amal. 2 phases) | SO_4Cu , c | SO_4Pb | Pb (amal. 2 phases) (1 bis) ont été faites en collaboration avec M. A. LEBETTRE [42] [35].

On peut en conclure, comme le montre la figure 28 donnée à titre d'exemple, que les anomalies présentées aux concentrations infé-

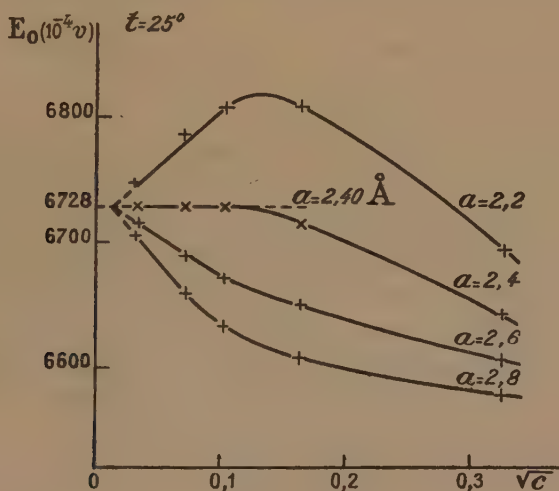


FIG. 28.

rieures à 0,003 M par l'électrode $Hg | SO_4Hg_2$ sont dues à la solubilité de ce dernier corps. D'ailleurs, si avec l'électrode $Pb-Hg | SO_4Pb$ on essaie de pousser les mesures au delà de 0,001 M on retrouve des écarts analogues. Par conséquent, il est légitime, comme je l'ai fait plus haut, de n'utiliser pour déterminer le potentiel normal de la chaîne : $Cu | SO_4Cu | SO_4Hg_2 | Hg$ que les mesures correspondant à des concentrations en sulfate de cuivre supérieures à 0,003 M .

COEFFICIENT MOYEN D'ACTIVITÉ DU SULFATE DE CUIVRE.

Les valeurs E_0 du tableau VIII pouvant être considérées comme correctes, la relation (37) permet de calculer, à partir des données expérimentales, le coefficient moyen f d'activité du sulfate de cuivre. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous :

TABLEAU IX.

Coefficient d'activité moyen du sulfate de cuivre.

mol. gr. /litre	0°	15°	25°	35°	46°5
0,5250	0,025	0,029	0,033	0,035	0,039
0,1050	0,064	0,072	0,082	0,086	0,092
0,02625	0,126	0,138	0,154	0,157	0,166
0,01050	0,208	0,222	0,241	0,243	0,250
0,00525	0,302	0,316	0,330	0,331	0,333

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Confrontation avec la théorie.

a) Etant donné la forme des courbes $E'_0 = \varphi(\sqrt{c})$ représentées figure 23 : [point d'inflexion et inclinaison de la tangente dans la région des grandes dilutions] il est bien évident que la théorie de DEBYE, sous sa forme simplifiée, ne s'applique pas. Pour rendre plus frappant cet écart entre la théorie et les faits, j'ai calculé $\text{Log } f$ par la formule (22) pour un rayon ionique nul et pour un rayon de $2 \text{ \AA}$ (D. H. Tableau X). On voit que, jusqu'à une concentration de $0,1 \text{ M}$, il faudrait admettre un rayon négatif.

TABLEAU X.

— $\text{Log } f$ à 25° .

c mol. gr./litre	D. H.		G. L. M. S. $a = 2,6 \text{ \AA}$	Exp.
	$a = 0$	$a = 2 \text{ \AA}$		
0,00339	—	—	0,396	0,387
0,00525	0,294	0,286	0,481	0,481
0,00565	—	—	0,497	0,504
0,0105	0,415	0,356	0,622	0,619
0,0113	—	—	0,638	0,641
0,02625	0,656	0,541	0,781	0,814
0,02825	—	—	0,793	0,822
0,105	2,124	0,921	0,975	1,086
0,525	2,936	1,503	—	1,433

b) Par contre, la formule de GRONWALL et LA MER, ainsi que nous l'avons vu précédemment, donne, en prenant les trois premiers termes de la série et pour un rayon égal à $2,6 \text{ \AA}$ (G. L. M. S. Tableau X), un accord satisfaisant jusqu'à $0,01 \text{ M}$.

c) Etant donné la petitesse du rayon ionique du sulfate de cuivre, la théorie de BJERRUM doit s'appliquer.

Pour un sel bi-bivalent la valeur q de l'abscisse du minimum de la courbe de probabilité (fig. 11) est :

$$q = \frac{4\epsilon^2}{2DkT} = 14,2 \text{ \AA} \text{ à } 25^\circ$$

Si le rayon moyen des ions est de l'ordre de $2,6 \text{ \AA}$, il doit donc y avoir dans la solution une forte association d'ions.

BJERRUM a montré que le coefficient d'activité d'un sel z - z à la température T et dans un solvant de constante diélectrique D était égal à celui dans l'eau à 18° d'un sel 1-1 dont le rayon serait égal à $a' = \frac{a}{z^2} \frac{DT}{81 \times 291}$ et la concentration à $c' = cz^2 \left(\frac{81 \times 291}{DT} \right)^3$.

Soit à 25° , dans le cas où $z = 2$: $a' = \frac{a}{4}$, $c' = 65,8 c$.

Cette remarque permet, par interpolations graphiques, à partir des courbes construites d'après les valeurs de $-\text{Log } f$ calculées par BJERRUM pour un sel 1—1 à 18° dans l'eau, de déterminer le rayon ionique d'un sel 2-2 dont le coefficient d'activité est donné.

Les résultats sont les suivants :

TABLEAU XI.

c'	$-\text{Log } f$ (interpol. sur la courbe exp.)	a' (interpol. sur la courbe de Bjerrum)	a (en $\text{\AA}$)
1	0,700	0,65	2,6
0,5	0,558	0,65	2,6
0,2	0,364	0,70	2,8
Moyenne :			$2,7 \pm 0,1$

f représente le coefficient d'activité expérimental du sulfate de cuivre à la concentration moléculaire c [les valeurs de $\text{Log } f$ sont calculées à partir des forces électromotrices E interpolées sur la

courbe fig. 20 pour les valeurs de c correspondantes] ; c' est la concentration moléculaire du sel 1-1 qui aurait même coefficient d'activité f ; la valeur du rayon ionique a' correspondant est déterminée par interpolation sur les courbes de BJERRUM. On en déduit le rayon relatif au sulfate de cuivre $a = 4 a' = 2,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

Etant donné les deux interpolations graphiques successives, l'erreur indiquée n'est pas énorme.

CONCLUSION.

La théorie de BJERRUM et la formule de GRONWALL et LA MER conduisent toutes deux à une bonne représentation des faits expérimentaux jusqu'à une concentration un peu supérieure à $0,01 M$; le rayon moyen des ions dans le sulfate de cuivre déterminé dans les deux cas est le même : $2,7 \pm 0,1$ (BJERRUM) et $2,6 \text{ \AA}$ (GRONWALL et LA MER).

Pour un sel dont les deux ions sont bivalents, ce rayon est très faible, l'énergie électrique $2\varepsilon\varphi$ de tels ions n'est pas très petite devant leur énergie d'agitation thermique kT : dans le développement en série de l'exponentielle $e^{-\frac{2\varepsilon\varphi}{kT}}$ il n'est pas légitime de se borner aux deux premiers termes ; en somme, l'énergie électrique des ions étant grande, ils ont une tendance à l'association. Il est donc illogique de chercher à vérifier dans ce cas la formule simplifiée de DEBYE, mais l'esprit même de la théorie subsiste puisque, d'une part nous comprenons pourquoi la formule simple ne s'applique pas et que, d'autre part, l'équation généralisée de GRONWALL et LA MER se vérifie de façon satisfaisante.

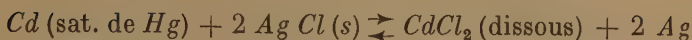
b) CHLORURE DE CADMIUM

Le sulfate de cuivre ayant donné, malgré son petit rayon ionique, un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience jusqu'à des concentrations appréciables, il m'a paru intéressant d'étudier un sel de type de valence dissymétrique dont on sait que les écarts par rapport à la théorie doivent être grands.

La chaîne employée est la suivante :



La réaction normale se produisant lors du passage du courant doit être :



et la force électromotrice E correspondante est exprimée par la relation :

$$E = E_0 - \frac{3RT}{2\mathcal{F}} \text{Log } 4 \frac{1}{3} mf \quad (47)$$

où E_0 représente le potentiel normal de la pile et f le coefficient moyen d'activité du sel à la concentration m .

La méthode de mesure, la purification des produits et, en particulier, la préparation des électrodes $Ag/AgCl$ ont été indiquées au chapitre II.

La pile est montée dans un vase analogue à celui de la figure 19.

L'amalgame, lavé préalablement comme il a été dit, est introduit dans le vase maintenu au bain-marie vers 60° , de façon à obtenir un bon contact entre la pointe de platine B et l'amalgame très compact à la température ordinaire. L'opération est effectuée sous azote et on laisse refroidir en continuant le passage du courant gazeux. Le reste des manipulations est le même que dans le cas du sulfate de cuivre.

On obtient ainsi des piles très constantes et reproductibles qui sont beaucoup moins sensibles à des traces d'oxygène que les piles à amalgame de cuivre. Dans les solutions diluées, l'hydrolyse varie avec le temps en présence d'amalgame de cadmium, mais si le barbotage d'azote a été suffisant, l'augmentation de l'hydrolyse n'affecte pas la force électromotrice pendant plusieurs jours.

Pour chaque concentration, il est construit au moins 4 piles avec 4 électrodes $Ag/AgCl$ différentes et, sur chacune d'elles il est effectué une dizaine de mesures au moins, espacées de 5 à 10 minutes. Pour une même pile, les mesures concordent, en général, à 1 dixmillième de volt près. D'une pile à l'autre, il existe des écarts qui sont très rarement supérieurs à 2 dixmillièmes de volt par rapport à la moyenne générale.

Les mesures sont faites de 5 en 5 degrés entre 0° et 45° , après un séjour de 14 heures au thermostat pour chaque température. Outre ces mesures à températures fixes, il en est effectué un certain nombre d'autres pendant que le thermostat se refroidit ou se réchauffe lentement, mais l'équilibrage est plus lent à s'établir que dans le

cas de la pile à sulfate de cuivre, probablement à cause de la mauvaise conductibilité thermique du dépôt de chlorure d'argent : pour certaines électrodes $Ag/AgCl$, il faut au moins une heure à température fixe avant que le potentiel n'atteigne sa valeur d'équilibre. On obtient rigoureusement les mêmes résultats par température croissante et par température décroissante si, dans ce dernier cas, on prend la précaution d'éviter, par un courant d'azote, la rentrée d'air qui serait due à la diminution de pression. Au point de vue du potentiel, aucune anomalie n'est à signaler dans le comportement de l'amalgame (11 % Cd) jusqu'à 45°.

Le tableau XII reproduit la moyenne des forces électromotrices obtenues aux différentes températures et aux différentes concentrations.

TABLEAU XII.

E en 10^{-4} volt.

m mol. gr. p. 1000 gr. eau	Température									
	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
0,1	6.958	6.969	6.979	6.990	6.997	7.004	7.010	7.016	7.021	7.027
0,05	7.095	7.107	7.120	7.133	7.145	7.158	7.165	7.172	7.179	7.186
0,02	7.307	7.321	7.336	7.351	7.366	7.380	7.393	7.403	7.412	7.422
0,01	7.497	7.515	7.534	7.552	7.570	7.584	7.597	7.609	7.622	7.635
0,005	7.690	7.710	7.731	7.751	7.767	7.782	7.797	7.813	7.829	7.845
0,002	—	—	8.006	8.026	8.047	8.068	8.088	8.109	8.129	8.150
0,001	—	8.203	8.228	8.252	8.278	8.302	8.326	8.351	8.376	—

La courbe représentant, pour chaque concentration, les variations de la force électromotrice observée E en fonction de la température t , est constituée, pour les cinq solutions les plus concentrées par deux droites concourantes de coefficients angulaires nettement différents (fig. 29). La position du point anguleux varie d'ailleurs avec la concentration et celui-ci disparaît pour la solution la plus diluée.

Etant donné la température à laquelle se produit la brisure de la courbe (entre 14° et 28°), on ne peut songer à invoquer un changement dans la constitution de l'amalgame (1). Nous verrons, dans le chapitre relatif aux coefficients d'activité individuels des

1. V. plus haut, p. 43.

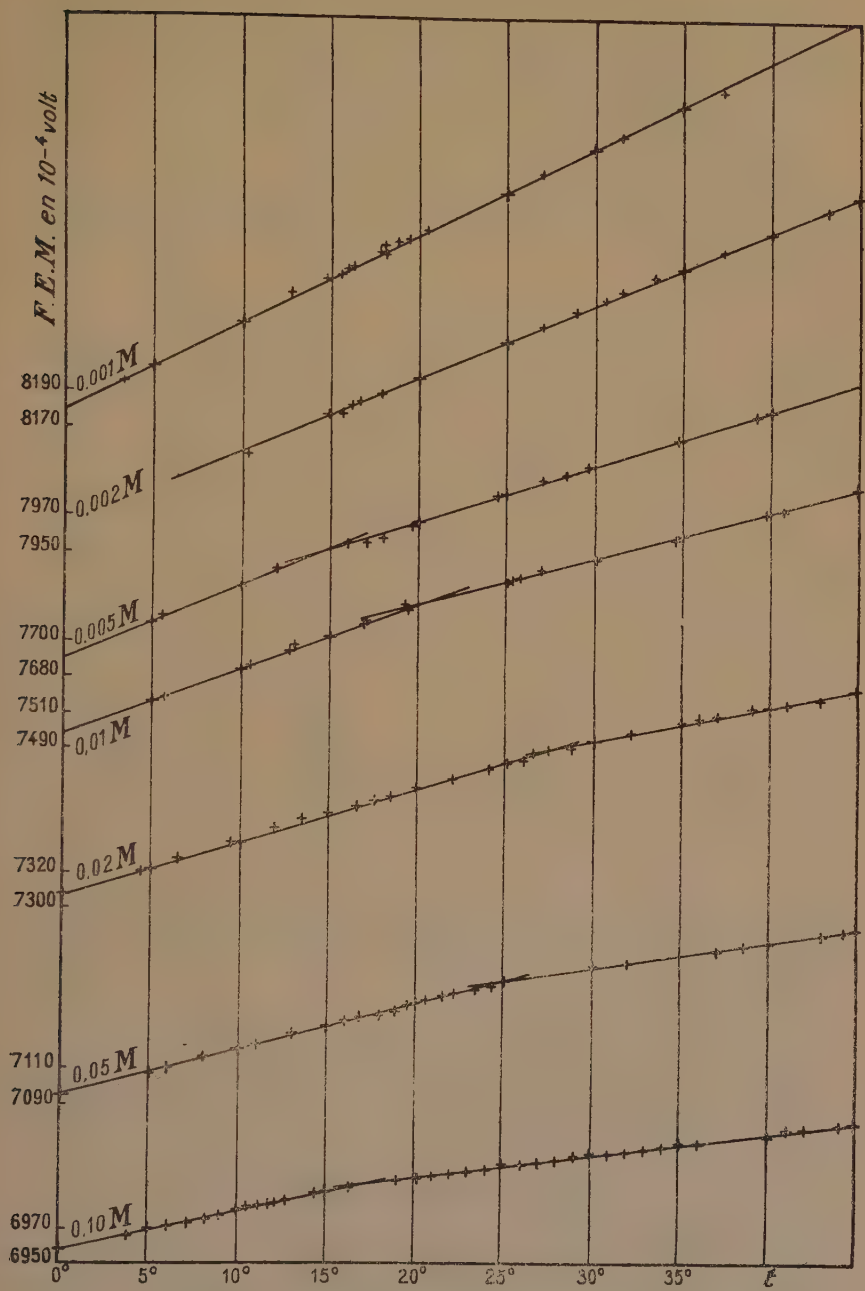


FIG. 29.

ions que l'on est amené à penser que, dans un certain domaine, à la réaction normale se superpose une deuxième réaction englobant probablement la formation d'un composé de $AgCl$ et $CdCl_2$; on sait, en effet, que le chlorure de cadmium donne très facilement des sels doubles avec les autres chlorures.

Les coefficients angulaires des deux séries de droites, ainsi que la température du point anguleux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XIII.

t_A = température du point anguleux.

$\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)_B$ = coefficient angulaire en 10^{-4} volt par degré pour la droite correspondant à $t < t_A$.

$\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)_H$ = coefficient angulaire en 10^{-4} volt par degré pour la droite correspondant à $t > t_A$.

$\frac{m}{\text{mol. gr.}/1000 \text{ gr. eau}}$	t_A	$\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)_H$	$\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)_B$
0,1	17°	1,175	2,150
0,05	25°	1,425	2,500
0,02	28°	1,925	3,000
0,01	21°	2,500	3,625
0,005	15°	3,125	4,125
0,002	< 10°	4,125	—
0,001	< 0°	4,925	—

Les courbes représentant les variations de la force électromotrice observée en fonction du logarithme de la concentration sont reproduites figure 30.

A 15° et à 35° on obtient des courbes régulières, chacune correspondant à l'une des familles de droites de la figure 29.

A 25°, au contraire, lorsque la concentration diminue, on passe de l'une des familles de droites sur l'autre, puis on revient sur la première; ceci se traduit par trois portions de courbes qu'il est impossible de raccorder (1).

Quelques mesures ont été faites à 25° par W. LUCASSE [38] qui présentent un écart systématique 0,017 environ par rapport

1. Cette anomalie n'est visible nettement que sur un graphique à grande échelle.

à mes déterminations. Quoi qu'il en soit, il existe, dans la courbe $E = \varphi(\text{Log } c)$ construite à partir des résultats de LUCASSE la même irrégularité que dans la mienne; irrégularité sur la signification de laquelle on est beaucoup mieux renseigné en étudiant, à concen-

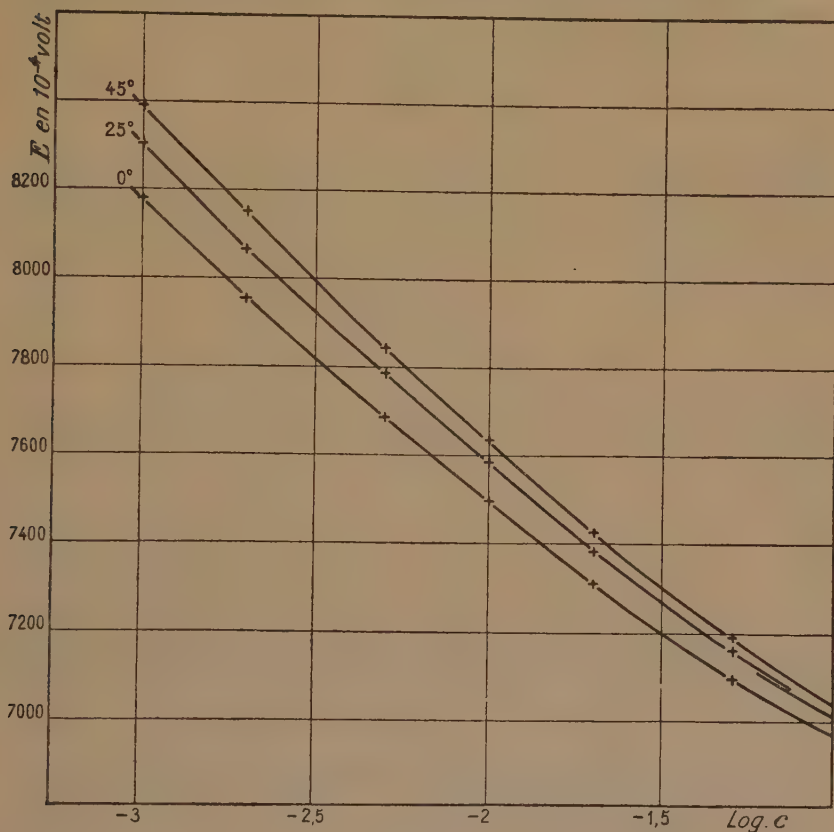


FIG. 30.

tration constante, la variation de la force électromotrice en fonction de la température.

DÉTERMINATION DE E_0 .

Pour que la détermination de E_0 ait un sens, il faut, évidemment, n'utiliser que des valeurs de la force électromotrice observée relatives à la même réaction, c'est-à-dire correspondant à la même famille de droites de la figure 29.

Si on construit les courbes représentant les variations en fonc-

tion de la concentration de t_A , $\left(\frac{\Delta E'}{\Delta t}\right)_B$ et $\left(\frac{\Delta E'}{\Delta t}\right)_H$, on s'aperçoit que les deux droites supérieures de la figure 29 appartiennent à la famille située à droite de la figure : celle pour laquelle la réaction se produit à $t > t_A$. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de :

$$E'_0 = E + \frac{3RT}{2\mathcal{F}} \text{Log } 4^{\frac{1}{3}} m \quad (48)$$

dans ce cas. Les quantités entre parenthèses sont calculées à partir de valeurs extrapolées en prolongeant la droite convenable jusqu'à la température voulue, la force électromotrice observée étant sur l'autre droite.

TABLEAU XIV.

E'_0 en 10^{-4} volt (pour la réaction se produisant à $t > t_A$)

m mol. gr. p. 1 000 gr. eau	Température									
	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
0,1	—	—	—	—	—	6.295	6.289	6.283	6.277	6.271
0,05	—	—	—	—	—	6.183	6.173	6.164	6.154	6.145
0,02	—	—	—	—	—	(6.055)	6.042	6.030	6.017	6.004
0,01	(6.058)	(6.045)	(6.031)	(6.016)	(6.002)	5.989	5.974	5.960	5.946	5.932
0,005	(5.999)	(5.982)	(5.967)	5.951	5.935	5.920	5.904	5.888	5.873	5.858
0,002	(5.934)	5.918	5.902	5.885	5.869	5.853	5.835	5.819	5.803	5.786
0,001	(5.905)	5.887	5.871	5.853	5.836	5.820	5.802	5.785	5.769	5.750

On ne peut espérer faire une détermination convenable de E'_0 pour l'autre famille de droites, puisque pour les deux plus grandes dilutions toutes les valeurs expérimentales de E (du moins au-dessus de 5°) se rapportent à la famille pour laquelle la réaction se produit à $t > t_A$.

Les courbes de la figure 31 représentent les variations de E'_0 en fonction de $\sqrt{6m}$, elles possèdent, à partir d'une concentration un peu supérieure à $m=0,005$ M , une portion sensiblement rectiligne, mais dont le coefficient angulaire est plus grand que celui prévu pour la tangente à l'origine par la théorie de DEBYE. (En effet, lorsque $m \rightarrow 0$, $\log f \rightarrow -2B\sqrt{6m}$, $E'_0 \rightarrow E_0 + \frac{3RT}{\mathcal{F}} B \sqrt{6m}$).

Il y a donc lieu de croire que l'on obtiendra par l'extrapolation de LEWIS des valeurs trop faibles de E_0 .

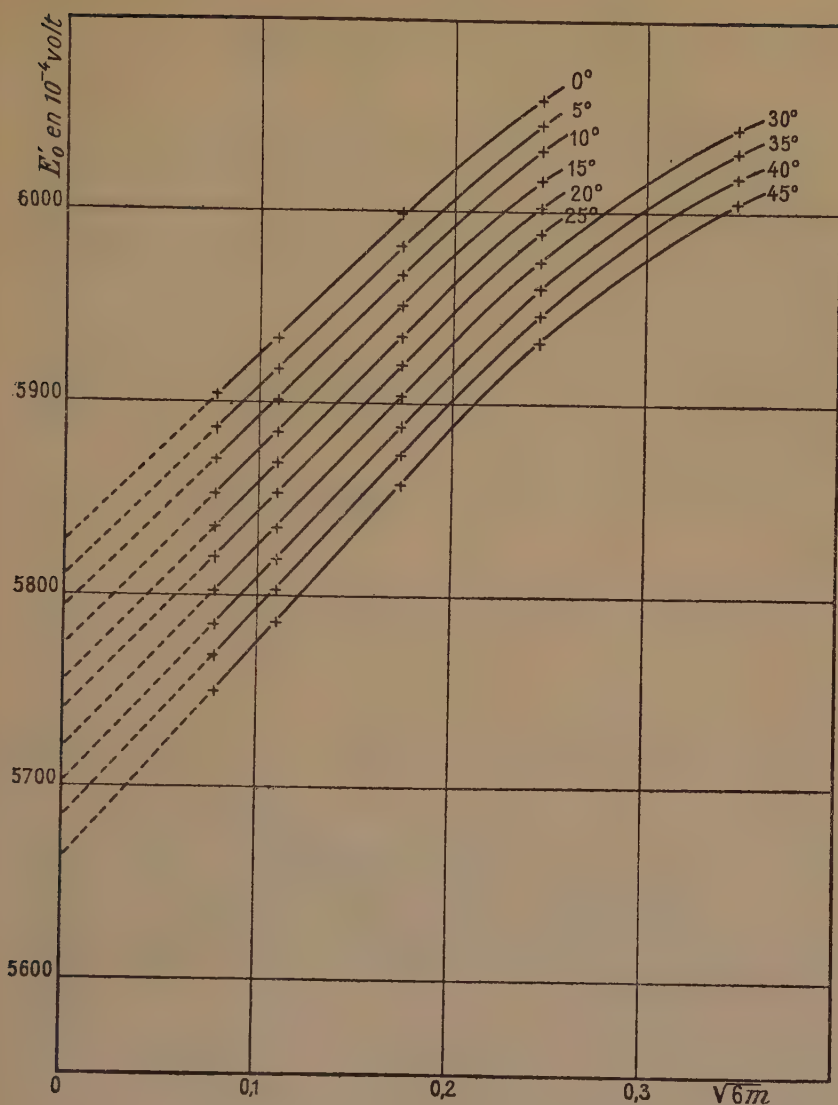


FIG. 31.

Pour déterminer E par la méthode de LA MER, il faut calculer $\text{Log } f$ par la formule de (GRONWALL, LA MER et GREIFF) qui dans le cas du chlorure de cadmium se réduit à :

$$\begin{aligned} \text{Log } f = & -\frac{\varepsilon^2}{DkTa} \frac{x}{1+x} - 2\left(\frac{\varepsilon^2}{DkTa}\right)^2 \left[\frac{1}{2} X_2(x) - Y_2(x)\right] \\ & + 6\left(\frac{\varepsilon^2}{DkTa}\right)^3 \left[\frac{1}{2} X_3^*(x) - 2 Y_3^*(x)\right] + 18\left(\frac{\varepsilon^2}{DkTa}\right)^3 \left[\frac{1}{2} X_3(x) - 2 Y_3(x)\right] \end{aligned}$$

avec
$$x = \kappa a = a \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{1000 D k T}} \cdot \sqrt{6m}$$

Les valeurs des constantes utilisées sont données dans le tableau VII p. 57. Afin d'éviter une interpolation numérique compliquée des fonctions X et Y pour les concentrations étudiées expérimentalement, nous avons procédé de façon inverse : c'est-à-dire que nous avons calculé $\text{Log } f$ pour des valeurs de x contenues dans les tableaux de GRONWALL, puis interpolé graphiquement sur notre courbe $E'_0 = \varphi(\sqrt{6m})$ pour les valeurs de m correspondant à x . Pour diminuer l'erreur on choisit x de telle façon que la concentration correspondante soit aussi voisine que possible de la concentration expérimentale.

E_0 est alors calculé pour chaque valeur de a essayé par la relation :

$$E_0 = E'_0 + \frac{3RT}{2\mathcal{F}} \text{Log } f. \quad (50)$$

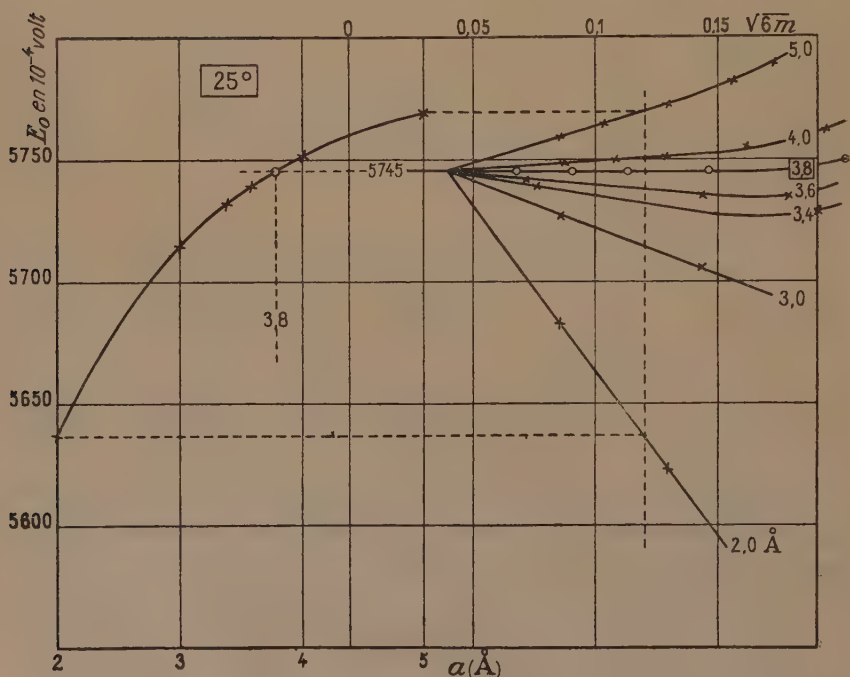


FIG. 32.

La figure 32 reproduit les courbes de variation à 25° de E_0 en fonction de $\sqrt{6m}$ pour différentes valeurs du rayon ionique a (exprimé en Å). On voit que l'on obtient un faisceau de droites concourantes sans anomalie aux grandes dilutions ; à partir de $m = 0,005 M$ pour $a = 3,8 \text{ Å}$ E_0 est rigoureusement constant.

La figure 33 montre les résultats obtenus par la même méthode à 15° et à 35°.

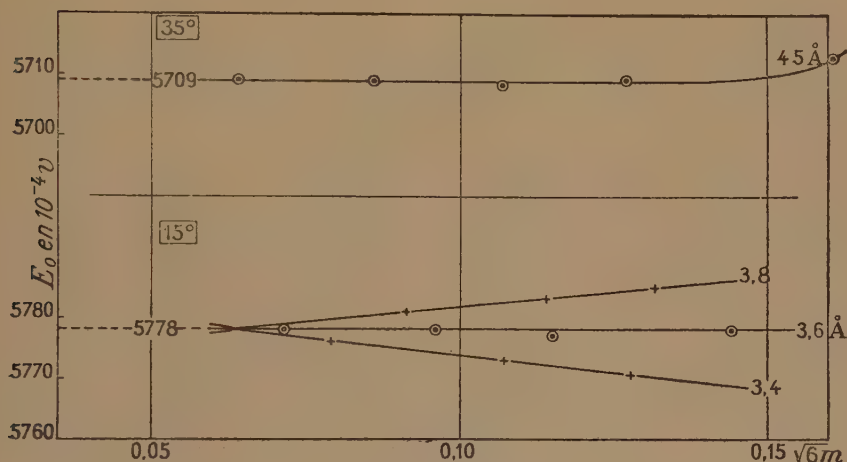


FIG. 33.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de E_0 auxquelles conduisent la méthode de LEWIS et celle de LA MER, ainsi que le rayon ionique relatif au chlorure de cadmium déterminé par cette dernière :

TABLEAU XV.

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
E_0 (Lewis (10^{-4} v.)...	5.827	5.810	5.793	5.773	5.755	5.740	5.721	5.702	5.685	5.665
E_0 (La Mer). (10^{-4} v.)...	—	—	5.778	—	5.745	—	5.709	—	—	—
a (Å)	—	—	3,6	—	3,8	—	4,0	—	—	—

Les courbes représentant les variations de E_0 en fonction de la température t (fig. 34) sont deux droites parallèles, celle corres-

pendant à l'extrapolation de LEWIS étant décalée par rapport à l'autre de 5.10^{-4} volt en moyenne.

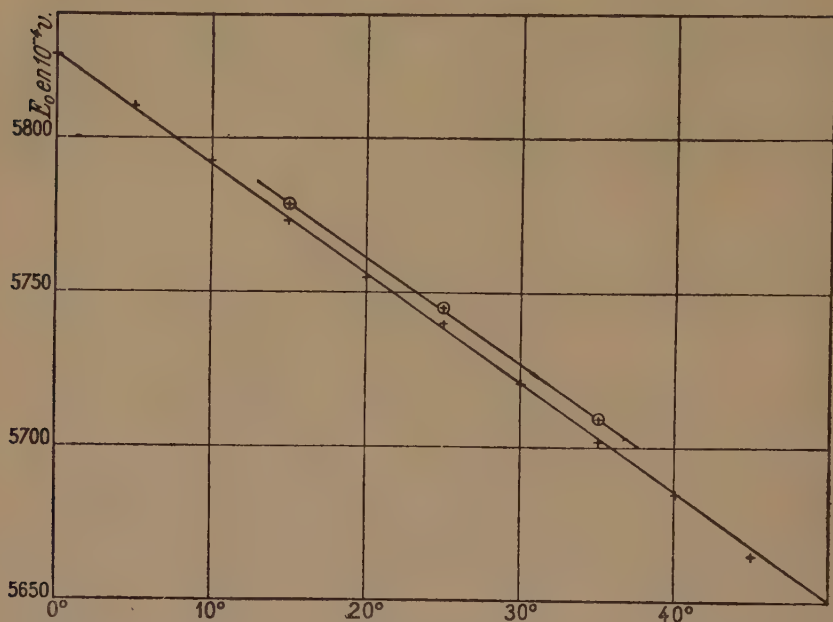


FIG. 34.

Ainsi que le montre la figure 35 le rayon moyen des ions dans le chlorure de cadmium varie avec la température et de façon même plus notable que dans le sulfate de cuivre.

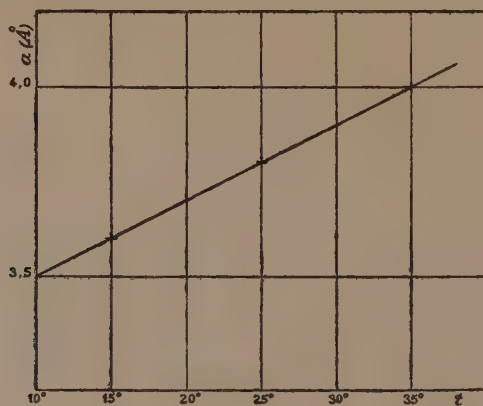


FIG. 35.

De l'ensemble des résultats et des considérations précédentes il faut conclure que les valeurs les plus correctes de E_0 doivent être celles qui sont déterminées par la méthode de LA MER.

COEFFICIENT MOYEN D'ACTIVITÉ DU CHLORURE DE CADMIUM.

En utilisant ces valeurs de E_0 , le coefficient moyen d'activité du chlorure de cadmium peut être calculé par la relation (47). Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous :

TABLEAU XVI.

m mol. gr. p. 1.000 gr. eau	Coefficient d'activité f à :		
	15°	25°	35°
0,1	0,243	0,239	0,237
0,05	0,331	0,321	0,319
0,02	0,460	0,451	0,447
0,01	0,536	0,531	0,532
0,005	0,628	0,635	0,638
0,002	0,750	0,755	0,759
0,001	0,817	0,823	0,826

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Confrontation avec la théorie.

Si on considère les courbes $E'_0 = \varphi(\sqrt{6m})$ figure 34 il est bien évident que la théorie de DEBYE sous sa forme simplifiée ne doit pas s'appliquer au domaine des concentrations étudiées. Le tableau ci-dessous montre la grandeur de l'écart entre les valeurs expérimentales (2^e colonne) et celles calculées par la formule simple (22) (4^e, 5^e, 6^e et 7^e colonnes).

TABLEAU XVII.

— Log f à 25°.

m mol. gr. p. 1.000 gr. eau	Exp.	Calc. L. M. $a = 3,8$	Calc. D. H.			
			$a = 0$	1 Å	2 Å	3 Å
0,1	0,619	—	0,555	0,470	0,408	0,360
0,05	0,494	—	0,393	0,348	0,313	0,284
0,02	0,350	0,315	0,248	0,229	0,214	0,200
0,01	0,275	0,253	0,175	0,166	0,158	0,150
0,005	0,197	0,191	0,124	0,119	0,115	0,111
0,002	0,122	0,122	0,078	0,076	0,075	0,073
0,001	0,085	0,085	0,055	0,054	0,054	0,053

La troisième colonne du tableau XVII donne les valeurs de $-\text{Log } f$ calculées par la formule de GRONWALL et LA MER pour un rayon de $3,8 \text{ \AA}$.

Ainsi que nous l'avons vu en déterminant E_0 , l'accord est excellent aux grandes dilutions. Mais bien que le rayon du chlorure de cadmium soit plus grand que celui du sulfate de cuivre (ce sont en réalité les quantités $\frac{a}{z_1 z_2}$ qu'il faut comparer, ce qui accuse encore l'avantage de CdCl_2 sur SO_4Cu), l'écart entre les valeurs observées et les valeurs calculées apparaît plus tôt dans le premier cas que dans le second. C'est que la série de GRONWALL converge beaucoup moins rapidement pour un sel dissymétrique que pour un sel symétrique. Par exemple le terme 3 devient de l'ordre de grandeur du terme 1 pour un sel 1-2 à partir d'une concentration $0,005M$ (à 25° et pour $a=3,8\text{\AA}$); dans le cas d'un sel 2-2, à la même température et à la même concentration, les termes 3 et 5 sont respectivement inférieurs à 25 % et à 10 % du terme 1 pour un rayon de $3,8 \text{ \AA}$, le terme 5 ne devient égal, au terme 1 que pour $a = 2,1\text{\AA}$. Enfin étant donné la grandeur du rayon ionique calculé pour le chlorure de cadmium on ne doit pas s'attendre à ce que la théorie de BJERRUM s'applique de façon satisfaisante. En effet, la valeur q de l'abscisse du minimum de la courbe de probabilité (fig. 11) est dans le cas d'un sel 1-2 :

$$q = \frac{\varepsilon^2}{DkT} = 7,1 \text{ \AA} \text{ à } 25^\circ$$

soit moins de deux fois la valeur du rayon ionique trouvé. L'association des ions doit donc être assez faible. C'est ce que confirme le calcul.

Le coefficient d'activité d'un sel $z_1\text{-}z_2$ à la température T et dans un solvant de constante diélectrique D est, d'après BJERRUM, égal à celui d'un sel 1-1 dans l'eau à 18° dont le rayon serait :

$$a' = \frac{a}{z_1 z_2} \cdot \frac{DT}{81 \times 291}$$

et la concentration :

$$c' = c \frac{z_1 + z_2}{2} \cdot (z_1 z_2)^3 \left(\frac{81 \cdot 291}{DT} \right)^3$$

Soit dans le cas du chlorure de cadmium à 25° :

$$a' \approx \frac{a}{2} \quad c' = 12,3 \, c$$

En opérant par interpolations graphiques comme il a été indiqué pour le sulfate de cuivre on trouverait un rayon a pour le chlorure de cadmium de l'ordre de 1,6 Å dans toute l'échelle de concentration, valeur beaucoup plus faible que celle obtenue précédemment.

Conclusion.

La théorie de BJERRUM et la formule de GRONWALL, LA MER et GREIFF conduisent donc à des résultats discordants. Cette contradiction peut être expliquée par deux hypothèses : Le rayon ionique (3,8 Å) étant relativement grand les associations d'ions sont négligeables devant les ions libres ou la convergence de la série de GRONWALL est trop faible (1).

Etant donné la grandeur des coefficients d'activité obtenus et le fait que l'on se trouve presque dans la zone d'applicabilité de la formule simplifiée de DEBYE, la première des hypothèses est la plus plausible et il y a tout lieu de penser que l'association des ions est négligeable et que par conséquent il est illogique de chercher à appliquer la théorie de BJERRUM.

2° Coefficient d'activité individuel des ions.

a) IONS Cd++ ET Cl- DE Cd Cl₂

Afin d'obtenir le coefficient d'activité individuel des ions constitutifs du chlorure de cadmium, la pile considérée p. 68 est reliée par l'intermédiaire d'un siphon à robinet fermé à un élément au calomel décinormal, le liquide de jonction étant du chlorure de potassium saturé.

Les chaînes :

(1) La part des termes 2 et 3* est faible devant celle du terme 1, mais le terme 3 est presque du même ordre de grandeur que le terme 1 et cela jusqu'aux plus faibles concentrations. Alors on se demande ce que serait le terme 5 que GREIFF n'a pas calculé.

IV. $Cd(\text{amalgame} 2 \text{ phases}) \mid CdCl_2, m \mid KCl \text{ sat.} \mid KCl 0,1 N \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$
 et V. $Ag \mid AgCl \mid CdCl_2, m \mid KCl \text{ sat.} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$

sont étudiées à différentes concentrations m du chlorure de cadmium et à différentes températures.

Le compartiment contenant à la fois l'amalgame de cadmium et l'électrode de chlorure d'argent est identique à celui qui a servi à la détermination du coefficient moyen d'activité, la solution est maintenue sous azote.

La préparation de l'électrode au calomel a été indiquée p. 45. Celle-ci est fréquemment comparée aux trois électrodes (saturée, normale, décinnormale) maintenues à 25° , qui constituent le système de référence. Dans certains cas d'ailleurs, lorsque les variations de température ont été trop grandes ou trop brusques, l'électrode décinnormale de mesure ne reprenant pas son potentiel d'équilibre est remplacée par une électrode $Ag/AgCl/KCl, N$.

Pour éviter toute contamination, il est nécessaire d'employer trois siphons à robinets fermés (les liquides étant successivement : $CdCl_2, m$; KCl saturé ; $KCl 0,1 N$.) dans ces conditions, la résistance de la chaîne à mesurer est très grande, surtout pour les faibles concentrations en chlorure de cadmium (1). Les mesures au galvanomètre deviennent alors impossibles et celui-ci doit être remplacé par un dispositif électrométrique sensible. C'est la raison pour laquelle a été mis au point le montage décrit p. 38. Mais, la mesure étant faite sans débit appréciable de courant, toute fuite, tant par défaut d'isolement des fils de jonction que le long des parois de verre de la pile, doit être très soigneusement évitée (voir les précautions à prendre p. 44).

L'ensemble des chaînes IV et V est plongé dans un thermostat à huile, sauf une petite partie des siphons de jonction qui dépasse dans l'air.

(1) Il est impossible d'ouvrir, même pendant un temps très court, le robinet du siphon à chlorure de cadmium ; ce siphon plonge en effet dans KCl saturé et on constate, après une ouverture, que le potentiel du cadmium est resté sensiblement le même, tandis que celui de $Ag/AgCl$ a varié dans le sens d'une augmentation de la concentration des ions Cl^- . Ceci est d'autant plus sensible que la dilution de $CdCl_2$ est plus grande. Même pour les très grandes dilutions, la diffusion de KCl se fait sentir à robinet fermé (les robinets, en effet, doivent être parfaitement dégraissés ; ils ferment donc mal). Il faut, dans ce cas, utiliser des siphons à très longues branches, faire les mesures aussitôt que le siphon a été plongé dans KCl et renouveler la solution de $CdCl_2$ fréquemment.

Les mesures sont faites au dixmillième de volt près, de 10 en 10 minutes et chaque pile est laissée au moins 2 heures au thermostat après qu'elle a atteint son équilibre de température. On vérifie que la différence des forces électromotrices des deux chaînes IV et V est égale à 2 dixmillième de volt près à la force électromotrice de la pile sans transport correspondante déterminée précédemment.

Des forces électromotrices mesurées, on déduit, en tenant compte du potentiel de l'électrode au calomel décinormale, les potentiels par rapport à l'hydrogène :

$$E_{cd} : \text{pour } Cd-Hg \mid Cd Cl_2, m \mid K Cl, sat.$$

$$E_{cl} : \text{pour } Ag \mid Ag Cl \mid Cd Cl_2, m \mid KCl, sat.$$

Si on désigne par f_+ et f_- respectivement le coefficient d'activité de l'ion Cd^{++} et celui de l'ion Cl^- , on a, en négligeant le potentiel de jonction $CdCl_2, m/KCl sat.$:

$$E_{cd} = (E_o)_{cd} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Log } m f_+ \quad (51)$$

$$E_{cl} = (E_o)_{cl} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \text{Log } 2m f_- \quad (52)$$

TABLEAU XVIII.

Potentiels E_{cd} et E_{cl} en 10^{-4} volt.

m mol. gr. p.1.000 gr. eau		10°	15°	20°	25°	30°	35°
0,1	E_{cd}	+ 3.971	+ 4.005	+ 4.029	+ 4.053	+ 4.074	—
	E_{cl}	— 3.009	— 2.986	— 2.968	— 2.959	— 2.925	—
0,05	E_{cd}	—	+ 4.016	+ 4.044	+ 4.070	+ 4.086	+ 4.105
	E_{cl}	—	— 3.118	— 3.101	— 3.086	— 3.079	— 3.070
0,02	E_{cd}	—	+ 4.070	+ 4.098	+ 4.124	+ 4.147	+ 4.166
	E_{cl}	—	— 3.280	— 3.268	— 3.256	— 3.245	— 3.237
0,01	E_{cd}	+ 4.090	+ 4.126	+ 4.165	+ 4.190	+ 4.214	+ 4.240
	E_{cl}	— 3.442	— 3.425	— 3.405	— 3.394	— 3.383	— 3.370
0,005	E_{cd}	—	+ 4.195	+ 4.227	+ 4.259	+ 4.288	—
	E_{cl}	—	— 3.556	— 3.540	— 3.523	— 3.509	—
0,002	E_{cd}	—	+ 4.296	+ 4.325	+ 4.353	+ 4.384	+ 4.414
	E_{cl}	—	— 3.730	— 3.721	— 3.715	— 3.705	— 3.696
0,001	E_{cd}	+ 4.346	+ 4.375	+ 4.403	+ 4.424	+ 4.424	+ 4.460
	E_{cl}	— 3.885	— 3.879	— 3.875	— 3.871	— 3.871	— 3.865

L'erreur commise ainsi ne doit pas être grande, d'abord parce que les mobilités des ions principaux en présence sont assez peu différentes les unes des autres, ensuite parce que la solution, quoique hydrolysée, ne contient qu'une très faible quantité d'ions H^+ (pour les diverses concentrations étudiées le pH est compris entre 5 et 7).

Le tableau précédent donne la moyenne des résultats obtenus Par rapport à la moyenne, l'écart moyen est rarement supérieur à 2 dixmillièmes de volts.

Pour les cinq premières concentrations, les courbes représentant les variations de E_{Cl} et de E_{Cd} en fonction de la température

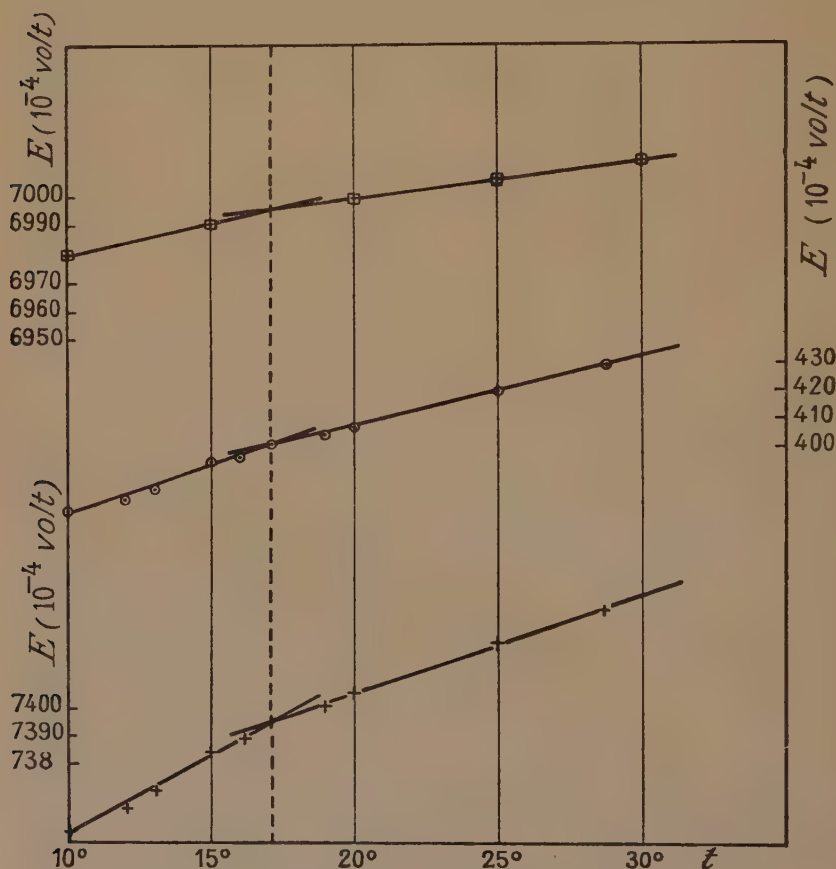


FIG. 36. — Variation avec la température de la f. e. m. des chaînes suivantes :

Cd (amal. 3 phases) — $CdCl_2$, — KCl sat — KCl 0,1 N — Hg_2Cl_2 , Hg (en bas)
 $AgCl$, Ag — $CdCl_2$, — KCl sat — KCl 0,1 N — Hg_2Cl_2 , Hg (au milieu)
 Cd (amal. 2 phases) — $CdCl_2$ — $AgCl_2$, Ag (en haut)

sont constituées chacune par deux droites concourantes. La figure 36 est donnée à titre d'exemple ; on voit que le point anguleux se produit à la même température, tant pour la pile sans transport à chlorure de cadmium, que pour chacune des électrodes mesurées par rapport à une électrode de référence. La même concordance a

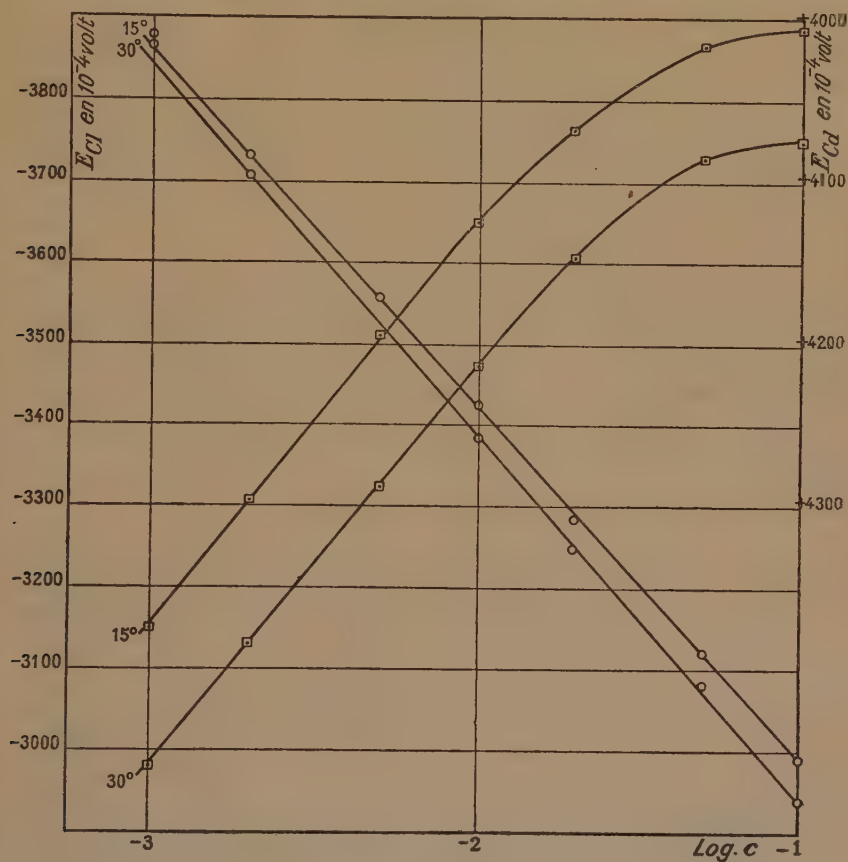


FIG. 37.

lieu pour les autres concentrations. Pour les deux plus grandes dilutions, il n'existe pas de point anguleux ; les courbes sont comme dans le cas de la pile sans transport des droites dans toute l'étendue de l'échelle des températures étudiées.

Ainsi que nous l'avons signalé, ceci confirme que l'on ne peut faire appel, pour expliquer la brisure dans la courbe correspondant à la pile sans transport, à un phénomène dont le siège serait localisé à l'une des électrodes (variation dans la constitution de l'amalgame

de cadmium ou intervention successive de deux chlorures d'argent). Le processus invoqué doit être une réaction qui, lorsque le courant passe, se produit dans les trois piles envisagées, il doit donc comporter la décomposition ou la formation d'un composé de Cd , Cl et peut-être Ag . Le chlorure de cadmium donnant très facilement des sels doubles avec les autres chlorures (1), on peut penser à un sel qui pourrait être de la forme $Ag Cd Cl_3$ ou à un ion complexe.

Les courbes de la figure 37 représentent les variations des E_{Ca} et E_{Cl} en fonction de la concentration en chlorure de cadmium aux températures de 15° et 35°.

DÉTERMINATION DE E_0 .

Comme dans le cas de la pile sans transport, il est évident que l'on ne doit utiliser pour calculer la quantité E'_0 qui servira à la détermination de E_0 que des valeurs de E se rapportant à la même réaction, c'est-à-dire à la série de droites située d'une même côté du point anguleux.

Le tableau suivant donne les valeurs de :

$$(E'_0)_{Ca} = E_{Ca} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Log } m \quad (53)$$

et de :

$$(E'_0)_{Cl} = E_{Cl} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \text{Log } 2m \quad (54)$$

La figure 38 donne la courbe de variation à 25° de $(E'_0)_{Ca}$ en fonction de $\sqrt{6m}$, la droite en trait plein (*L. L. D. H.*) représente la tangente à l'origine d'après la loi limite de DEBYE et HÜCKEL (lorsque $m \rightarrow 0$, $\log f \rightarrow -4 B \sqrt{6m}$, $E'_0 \rightarrow E_0 + \frac{2RTB}{\mathcal{F}} \sqrt{6m}$).

On voit que, si l'on admettait une erreur moyenne de 0,5 milli volt sur chaque mesure, on serait tenté de faire une extrapolation par

(1) Quoique $Ag Cl$, qui est soluble dans les chlorures alcalins (5.10⁻³ mol. litre environ) soit considéré comme insoluble dans $CdCl_2$ 1 M (MILLO et COMAILLE, *C. R.* 56, 1863, 309).

la méthode de LEWIS, qui conduirait à $(E_o)_{Ca} = 3510$. Mais, il est très probable que, malgré l'incertitude due au potentiel de jonction liquide, les mesures sont faites avec une meilleure approximation : 1 à 2 dixmillièmes de volts.

TABLEAU XIX.

$(E'_o)_{Cd}$ et $(E'_o)_{Cl}$ en 10^{-4} volt.

m mol. gr. p 1.000 gr. eau	Température				
	E'_o	15°	25°	30°	35°
0,1	<i>Cd</i>	+ 3.719	+ 3.757	+ 3.774	+ 3.790
	<i>Cl</i>	— 2.587	— 2.539	— 2.515	— 2.494
0,05	<i>Cd</i>	+ 3.644	+ 3.685	+ 3.695	+ 3.708
	<i>Cl</i>	— 2.547	— 2.495	— 2.478	— 2.459
0,02	<i>Cd</i>	+ 3.584	+ 3.628	+ 3.636	+ 3.647
	<i>Cl</i>	— 2.484	— 2.427	— 2.405	— 2.383
0,01	<i>Cd</i>	+ 3.555	+ 3.599	+ 3.613	+ 3.629
	<i>Cl</i>	— 2.454	— 2.390	— 2.362	— 2.332
0,005	<i>Cd</i>	+ 3.538	+ 3.579	+ 3.596	+ 3.617
	<i>Cl</i>	— 2.413	— 2.341	— 2.307	— 2.271
0,002	<i>Cd</i>	+ 3.525	+ 3.555	+ 3.573	+ 3.589
	<i>Cl</i>	— 2.360	— 2.297	— 2.264	— 2.231
0,001	<i>Cd</i>	+ 3.518	+ 3.537	+ 3.558	+ 3.573
	<i>Cl</i>	— 2.337	— 2.275	— 2.243	— 2.211

J'ai donc cherché si l'on pouvait appliquer la méthode de LA MER.

Dans leur mémoire, GRONWALL, LA MER et GREIFF n'explicitent pas la valeur de $\text{Log. } f_i$ pour un ion i de valence z_i . Mais il semble bien que l'on puisse en tirer, sans erreur :

$$(55) \quad \text{Log } f_i = z_i \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_i}{-kTDa} \right)^m \left[\frac{1}{2} \psi_m - \frac{m-1}{x^{2m}} \int_0^x x^{2m-1} \psi_m dx \right] - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2kTDa}$$

qui, en calculant les fonctions ψ et s'en tenant aux trois premiers termes de la série, devient, dans le cas d'un électrolyte binaire $(z_1 - z_2)$ (1) :

(1) Les valences étant prises avec leur signe.

$$\begin{aligned}
 (56) \quad \text{Log } f_i = & -\frac{\varepsilon^2}{kTDa} z_i^2 \frac{1}{2} \frac{x}{1+x} - \left(\frac{\varepsilon^2}{kTDa} \right)^2 z_i^2 (z_1 + z_2) \left[\frac{1}{2} X_2(x) - Y_2(x) \right] \\
 & + \left(\frac{\varepsilon^2}{kTDa} \right)^3 z_i^4 (z_1 + z_2)^2 \left[\frac{1}{2} X_3^*(x) - 2 Y_3^*(x) \right] \\
 & + \left(\frac{\varepsilon^2}{kTDa} \right)^2 z_i^4 (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2) \left[\frac{1}{2} X_3(x) - 2 Y_3(x) \right]
 \end{aligned}$$

avec
$$x = \kappa a = a \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{1000 DkT}} \cdot \sqrt{6m}.$$

Les fonctions X et Y ayant les mêmes valeurs numériques que dans le cas du coefficient d'activité moyen.

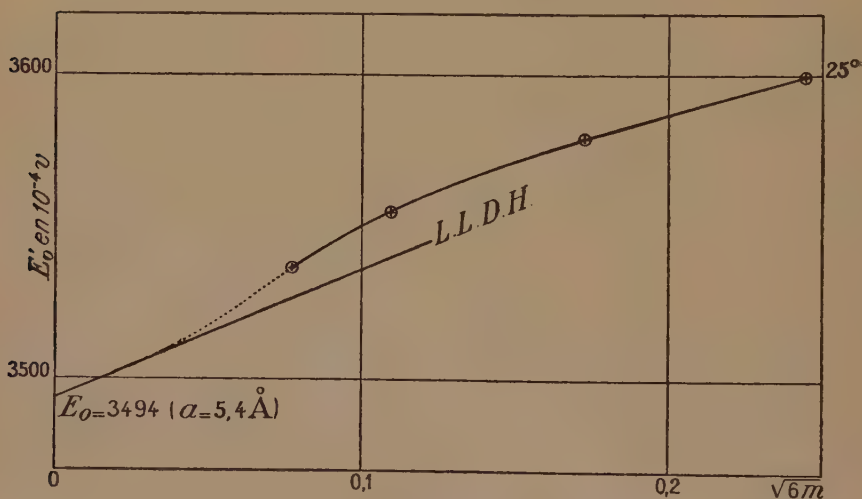


FIG. 38.

Si on cherche alors à déterminer E_0 par la méthode de LA MER on obtient, dans le cas du cadmium, une très bonne constance pour un rayon ionique de $5,4 \text{ \AA}$ (fig. 39). La valeur du potentiel normal correspondant $(E_0)_{cd} = 3494$, sensiblement inférieure à celle que donnerait l'extrapolation de LEWIS (3510), est sûrement meilleure que cette dernière. En effet, la courbe de la figure 38 représente la fonction $(E'_0)_{cd} = (E_0)_{cd} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log f_+$ où E_0 est pris égal à 3494 et où $\text{Log } f_+$ est exprimé par la relation (56) avec $a = 5,4 \text{ \AA}$; on voit que la courbe théorique passe rigoureusement par les points expérimentaux.

La courbe de la figure 40 représente à 25° les variations de E'_0 pour l'électrode au chlorure d'argent en fonction de $\sqrt{6m}$. On

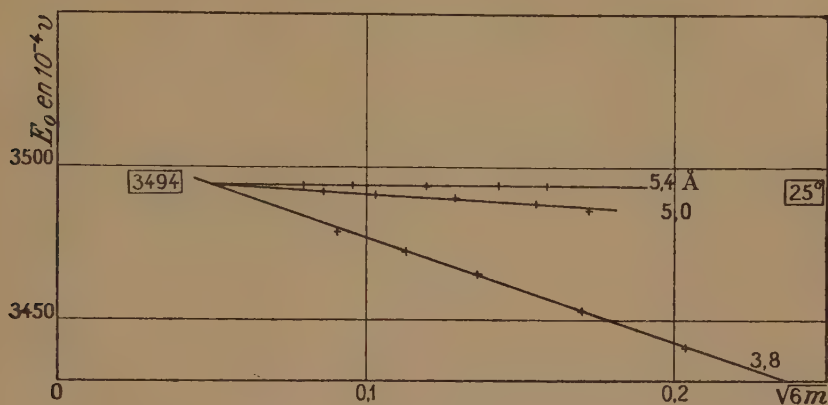


FIG. 39.

voit que les quatre derniers points sont rigoureusement sur une droite dont le coefficient angulaire est très différent de celui de la

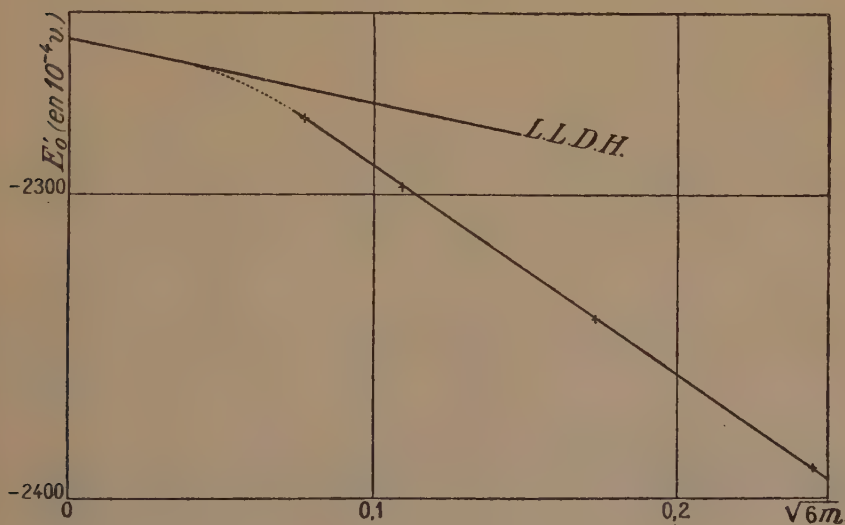


FIG. 40.

droite *LLDH* donnant l'inclinaison de la tangente à l'origine d'après la loi limite de DEBYE et HÜCKEL.

La valeur (—2220) extrapolée par la méthode de LEWIS doit

donc être beaucoup trop faible en valeur absolue. En effet, on devrait avoir :

$$(E_o)_{Cd} - E_o \text{ (pile sans transport) } = (E_o)_{Cl}$$

soit $3494-5745 = -2251$.

La valeur que l'on détermine par la méthode de LA MER : $(E_o)_{Cl} = -2242$ est moins mauvaise, sans être tout à fait satisfaisante : Ceci tient à ce que le rayon ionique correspondant est très petit, inférieur à $2\text{\AA}$, et que dans ces conditions la convergence de la série de GRONWALL est faible, on est à peine dans les limites où la formule 56 puisse être appliquée.

CONCLUSION.

De l'étude précédente, il faut conclure :

1° Que, même dans le cas des ions, à une concentration $0,001\text{ }M$, on est encore loin de pouvoir se borner aux deux premiers termes du développement en série de DEBYE ; dans le cas du cation, le rayon est assez grand pour que deux termes de plus suffisent à rendre compte des faits jusqu'à $m = 0,01\text{ }M$. ; mais, pour l'anion, le rayon est trop petit et la formule de GRONWALL, LA MER et GREIFF est un peu insuffisante.

2° Malgré une certaine incertitude sur la détermination du rayon de l'ion Cl^- , l'écart entre les deux est assez grand pour que l'on puisse affirmer que les rayons de Cd^{++} et Cl^- sont différents :

$$a_{Cd} = 5,4\text{ \AA} \quad , \quad a_{Cl} \leq 2\text{ \AA}$$

b) CONFIRMATIONS DE L'INDIVIDUALITÉ DES RAYONS IONIQUES

α) RAYON DE Cd^{++} DANS SO_4Cd .

Si la grandeur a est bien, ainsi que semblent le montrer les résultats précédents, une caractéristique de l'ion on doit trouver la même valeur, ou tout au moins des valeurs voisines ⁽¹⁾, pour

(1) Ce qui prédomine pour fixer le rayon a de la sphère d'action d'un ion, ce sont évidemment les propriétés intrinsèques de l'ion (configuration des orbites électroniques, etc...), mais la présence des ions d'une autre espèce peut agir secondairement.

le rayon de l'ion Cd^{++} dans les solutions des différents sels de cadmium.

Afin d'apporter une vérification rapide à cette façon de voir, j'ai mesuré le potentiel du cadmium dans une solution de sulfate de cadmium, en utilisant comme électrode un bâton de cadmium électrolytique, la solution étant préparée à partir du sulfate ordinaire recristallisé deux fois (solution mère $c=0,5215 M$, $pH=2,15$). Les mesures étaient faites sans précautions particulières à 17° (à l'air) à 1 millivolt près.

Les résultats obtenus sont les suivants :

TABLEAU XX.

m mol. gr. p. 1.000 gr. eau	E_{cd} (volt)	$(E'_0)_{cd}$ (volt)	a (Å) calculé par la form. D. H.
0,5215	0,414	0,406	6
0,1263	0,426	0,400	7
0,0313	0,439	0,396	7
0,0078	0,454	0,393	5
0,00197	0,468	0,390	—
0,00049	0,483	0,387	—
			Moyenne : 6 ± 1

La courbe représentant les variations de E_0 en fonction de $\sqrt{8m}$ possède, à partir de $m=0,004 M$, une portion rectiligne dont l'inclinaison est exactement celle prévue par la théorie de DEBYE. La valeur obtenue en prolongeant la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des ordonnées donne :

$$(E_0)_{cd} = 0,385 \text{ volt}$$

Les valeurs de $\log f$ étant calculées à partir de la différence $E'_0 - E_0$, à ce degré de précision des mesures, les résultats correspondant aux deux plus grandes dilutions ne peuvent être utilisés (pour la dernière $E'_0 - E_0$ est connu à 100 % près et pour l'avant dernière à 50 %).

Dans tout le reste de l'échelle de concentration la formule simplifiée de DEBYE et HÜCKEL s'applique et elle conduit pour l'ion Cd^{++} à un rayon :

$$a = 6 \pm 1 \text{ Å}^{\circ}$$

On voit que cette valeur est en parfait accord avec celle ($5,4 \text{ \AA}$) trouvée dans le chlorure. Ce qui nous permet de confirmer encore que le rayon déterminé par une mesure d'activité moyenne de la pile sans transport est une valeur moyenne sans signification physique directe.

Incidemment, il faut remarquer l'importance des mesures de haute précision. L'intérêt des expériences faites à des concentrations inférieures à $0,01 \text{ M}$ environ est illusoire si elles ne sont effectuées qu'au millivolt près. Or, c'est précisément le domaine des grandes dilutions qu'il est intéressant de connaître, afin de pouvoir contrôler la validité des lois limites.

Pour les autres régions de concentrations ($0,01$ à $0,5 \text{ M}$) on trouve que la théorie de DEBYE et HÜCKEL rend compte des faits, mais on ne peut dire si c'est à plus de 10% près, précision médiocre étant donné l'importance du problème.

β) RAYON DE L'ION Cu^{++} DANS SO_4Cu .

Pour voir si les résultats précédents se confirmaient pour un autre ion, j'ai mesuré le potentiel du cuivre dans une solution de sulfate de cuivre. La solution est préparée à partir de sel ordinaire recristallisé deux fois (solution mère $c=0,5685$, $pH=3,30$) et l'électrode utilisée est une lame de cuivre recouverte d'un dépôt électrolytique du même métal ⁽¹⁾.

Les mesures faites à 17° sans précautions spéciales conduisent aux résultats suivants :

La courbe représentant les variations de E'_0 en fonction de $\sqrt{8c}$ devient, pour les grandes dilutions, linéaire et l'inclinaison de cette portion de droite étant celle prévue par la théorie de DEBYE, on peut déterminer E_0 par la méthode de LEWIS. On obtient ainsi : $E_0 = -0,369 \text{ volt}$.

Comme dans le cas du sulfate de cadmium, les valeurs correspondant aux grandes dilutions doivent être éliminées et le rayon ionique ne peut être calculé par la formule de DEBYE qu'à partir de $c=0,01 \text{ M}$, environ.

(1) J'ai vérifié que l'état de la surface a une influence sur le potentiel $\text{Cu}/\text{SO}_4\text{Cu}$, c les écarts pouvant atteindre plusieurs millivolts. V. d'ailleurs GETMAN [15].

TABLEAU XXI.

c mol. gr./litre	E_{Cu} volt	E'_o volt	a (Å) Debye
0,5625	— 0,331	— 0,338	3,8
0,4225	329	340	3,8
0,3600	328	341	3,8
0,3025	327	342	3,8
0,2500	326	343	3,8
0,2025	324	344	3,6
0,1600	323	346	3,7
0,1225	321	347	3,2
0,0900	318	348	3,5
0,0625	316	350	3,2
0,0400	312	352	3,0
0,0225	308	355	3,0
0,0100	302	359	3,5
0,00781	300	360	—
0,00195	286	365	—
			Moyenne : $3,5 \pm 0,2$

La dernière colonne du tableau XXI montre que, au degré d'approximation des mesures, la formule simple de DEBYE est applicable dans toute l'échelle de concentration étudiée et que le rayon ionique qu'elle permet de déterminer pour l'ion Cu^{++} est : $a = 3,5 \pm 0,2 \text{ Å}$ si l'on fait la moyenne de tous les résultats. Mais aux faibles concentrations ($c = 0,01$) la précision sur $E'_o - E_o$ est inférieure à 20 %, elle atteint 7 % à partir de $c = 0,25 M$, il serait donc plus logique de prendre pour rayon ionique la valeur constante déterminée pour les concentrations élevées, soit : $a = 3,8 \text{ Å}$.

Que l'on s'arrête à l'une ou l'autre de ces valeurs, elles sont toutes deux très nettement différentes de celle ($a = 2,4 \text{ Å}$) déterminée à partir du coefficient d'activité moyen, ce qui nous conduit encore à conclure à l'individualité des rayons des ions.

γ) CONCLUSION.

En résumé, la seule grandeur qui ait un sens physique précis est le rayon individuel des ions, et dans les électrolytes étudiés les deux ions principaux constitutifs ont des rayons différents. L'hypothèse de l'égalité des rayons ioniques, faite par presque tous les auteurs pour des raisons de simplification, est incorrecte, mais la quantité a déterminée à partir du coefficient d'activité

moyen par la mesure des forces électromotrices des piles sans transport fournit une valeur intermédiaire entre celles de deux rayons a_+ et a_- , probablement de l'ordre de grandeur de leur moyenne $a = \frac{a_+ + a_-}{2}$, comme on peut s'en rendre compte de la façon suivante.

La mesure directe nous a fourni : le rayon de l'ion Cd^{++} , celui de l'ion Cu^{++} et le rayon moyen dans le sulfate de cuivre ; d'autre part LA MER et PARKS [30] ont déterminé le rayon moyen dans le sulfate de cadmium.

A partir de nos déterminations $a_{Cu} = 3,5 \text{ \AA}$ et $a_{SO_4 Cu} = 2,4 \text{ \AA}$ on calcule $a_{SO_4} = 1,3 \text{ \AA}$.

En combinant la valeur de LA MER $a_{SO_4 Cd} = 3,6 \text{ \AA}$ et notre valeur $a_{Cd} = 5,4 \text{ \AA}$ on trouve $a_{SO_4} = 1,8 \text{ \AA}$. L'accord est satisfaisant.

Pour le chlorure de cadmium la mesure directe donne : $a_{CdCl_2} = 3,8 \text{ \AA}$ si ceci représente à peu près la moyenne des deux rayons ioniques on en déduit pour le chlore : $a_{Cl} = 2,2 \text{ \AA}$.

Or, nous avons vu que l'expérience nous conduisait à une valeur de l'ordre de $2 \text{ \AA}$. Ici encore l'accord est excellent.

L'ensemble des résultats précédents est résumé dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU XXII.

a mesuré en $\text{\AA}$		a calculé en $\text{\AA}$	
1	$SO_4 Cu$ (M. Q.)	2,4	
2	$SO_4 Cd$ (L. M.)	3,6	
3	$Cd Cl_2$ (M. Q.)	3,8	
4	Cu^{++} (M. Q.)	3,5	
5	Cd^{++} (M. Q.)	5,4	
6	Cl^- (M. Q.)	≤ 2	
		Cl^- (M. Q. 3 et 5)	2,2
		SO_4^{--} { (M. Q. 1 et 4)	1,3
		(L. M. 2 et M. Q. 5)	1,8

3° Etude de l'Hydrolyse

Jusqu'à présent, pour rendre compte du comportement des électrolytes étudiés, nous n'avons fait intervenir que des facteurs physiques, car même lorsqu'il faut envisager des associations d'ions, comme dans le sulfate de cuivre, ces associations sont des édifices

lâches, conditionnés par des forces électrostatiques, où les ions gardent leur individualité.

Cependant, les mesures de forces électromotrices dans le chlorure de cadmium nous ont conduit à admettre, dans un certain domaine de températures et de concentrations, l'existence dans la solution d'autres ions ou d'autres molécules que les ions principaux ; elles nous montrent donc qu'il est impossible de négliger complètement les facteurs chimiques.

Or, les solutions des sels des métaux lourds sont nettement hydrolysées ; on est ainsi amené à se demander s'il n'y a pas lieu de tenir compte des ions H^+ présents dans l'électrolyte.

J'ai donc entrepris l'étude de l'hydrolyse des solutions considérées dans les précédents chapitres, et, ayant obtenu une relation intéressante, j'ai cherché si celle-ci s'appliquait aux autres sels de métaux lourds (sulfates et nitrates de cadmium, de cuivre et de zinc), ce que l'expérience m'a confirmé.

a) HYDROLYSE DU CHLORURE DE CADMIUM

Le pH d'une solution de chlorure de cadmium se détermine aisément, à l'aide d'une électrode à quinhydrone, en prenant les précautions usuelles dans le cas des solutions non-tamponnées (élimination de CO_2 par détermination sous azote) et sont reproductibles à 0,02 unités de pH environ. Les mesures ont été faites sur des solutions fraîchement préparées ; au bout de 24 heures, en effet, le pH accuse une légère variation dans les solutions diluées laissées à l'air, il reste constant dans les solutions concentrées ($m=0,1 M$). Un contrôle colorimétrique, grâce à une échelle étalonnée à l'électrode à l'hydrogène, a été effectué pour les pH supérieurs à 6 ; au degré de précision de la méthode colorimétrique, les deux séries de résultats obtenus concordent.

Le tableau ci-après donne le pH à 20° des solutions de chlorure de cadmium de concentration m

Si l'on représente la variation du pH en fonction de $\log m$ ou de $\sqrt{m}$, on obtient une courbe dont l'allure n'apporte guère de renseignements sur le phénomène d'hydrolyse.

La mesure du pH étant une mesure d'activité, il est logique de le rapporter non à la concentration de la solution, mais à l'activité de celle-ci, ou, mieux, à l'activité de l'un des ions princi-

paux. En effet, nous avons vu que seule l'activité d'un ion a une signification physique immédiate, car elle tient compte à la fois, des propriétés intrinsèques de l'ion et des réactions de tous les autres ions de la solution sur celui-ci ; on conçoit que l'activité de la solution, qui est une moyenne entre les activités des ions, tout en étant un nombre caractéristique de l'électrolyte, perde, en englobant la moyenne de trop de facteurs, tout sens physique et ne puisse nous être utile dans la connaissance d'un phénomène élémentaire comme l'hydrolyse.

TABLEAU XXIII.

m moléc. gr. p. 1.000 gr. eau	P_H	$-\log a_{Cd}$
0,1	4,80	1,891
0,05	5,02	1,937
0,02	5,30	2,055
0,01	5,50	2,265
0,005	5,74	2,472
0,002	6,08	2,790
0,001	6,40	3,142

La figure 41 représente la variation du pH de solutions de chlorure de cadmium en fonction de $\log a_{Cd}$; l'activité a_{Cd} de l'ion cadmium est calculée par la formule :

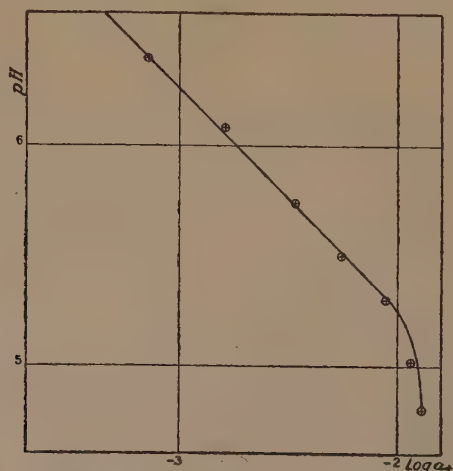


FIG. 41. — Variation du pH d'une solution de chlorure de cadmium avec l'activité de l'ion métallique.

$$E_{Cd} = (E_0)_{Cd} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Log } a_{Cd}$$

à partir des mesures de potentiel effectuées à 25° (voir E et E_0 p. 83 et 88) (1).

On voit que cette courbe est, sauf pour les deux concentrations les plus élevées, une droite de coefficient angulaire exactement égal à -1 , ce qui permet, en se souvenant de la définition $pH = -\text{Log } a_H$ de conclure à la relation :

$$a_{Cd} = \frac{1}{k} a_H \quad (57)$$

c'est-à-dire que dans une solution de chlorure de cadmium, pour des concentrations comprises entre 0,02 M et 0,005 M , l'activité a_H de l'ion H^+ est proportionnelle à celle du cation métallique Cd^{++} .

Etant donné la simplicité de cette relation il était intéressant de savoir si elle se vérifiait dans d'autres solutions de sels de métaux lourds.

b) HYDROLYSE DES SULFATES ET NITRATES DE Cu , Cd et Zn .

L'étude de l'hydrolyse est effectuée en principe comme dans le cas précédent.

L'activité du cation métallique Me^{++} est déterminée par la relation :

$$E = E_0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Log } a_+$$

à partir de mesures du potentiel E d'une électrode du métal Me plongeant dans la solution. Le métal Me est employé à l'état pur sous forme de lames ou de baguettes soigneusement décapées ou obtenues par électrolyse. Dans le cas du cuivre, l'état de la surface n'a pas une influence considérable sur la force électromotrice de la pile étudiée (moins de 3 % d'écart entre une lame nettement oxydée et un dépôt électrolytique pur). Pour le zinc, au contraire,

(1) Les mesures à 20° ne peuvent être utilisées ; nous avons vu, en effet, que, suivant la concentration, elles correspondent à deux réactions différentes. A 25°, la valeur pour $m = 0,02$ a été extrapolée de façon que toutes les mesures employées se rapportent à la même réaction.

la propriété de l'électrode intervient notablement ; l'attaque était d'ailleurs réduite grâce à l'emploi de solutions préalablement débarrassées d'oxygène par ébullition prolongée.

Les forces électromotrices sont mesurées à un millivolt près ; il est fait pour chaque détermination 5 expériences échelonnées sur plusieurs jours, l'écart moyen par rapport à la moyenne des 5 séries est inférieur au millivolt.

Le potentiel normal E_0 est déterminé par la méthode d'extrapolation de LEWIS, dans tous les cas, l'inclinaison de la tangente à l'origine de la courbe $E'_0 = \varphi(\sqrt{m})$ est, à la précision des mesures, celle prévue par la théorie de DEBYE.

L'ensemble des résultats expérimentaux est résumé dans le tableau XXIV.

Les courbes représentant, pour ces six sels, les variations du pH en fonction du logarithme de l'activité des ions métalliques, $\log a_+$, sont constituées par six droites parallèles entre elles (fig. 42) qui, comme dans le cas du chlorure de cadmium, ont un coefficient angulaire égal à -1 . On en conclut donc que la relation :

$$a_+ = \frac{1}{k} \cdot a_m \quad (58)$$

trouvée précédemment est générale dans le cas des sels des métaux lourds.

Cette loi peut être formulée de la façon suivante :

Dans les solutions de sulfate ou de nitrate de cuivre, de cadmium ou de zinc, ainsi que dans les solutions de chlorure de cadmium, pour un certain domaine de concentrations, l'activité du cation métallique est proportionnelle à celle de l'ion H^+ .

Le faisceau de ces droites parallèles peut être ramené à une droite unique si on opère une réduction convenable des coordonnées.

Il suffit, pour cela, de se rendre compte de la signification de la constante k . D'après la relation (58), lorsque $a_+ = 1$, on a : $a_H = k$; la constante k est donc l'activité des ions H^+ dans la solution hypothétique pour laquelle a_+ est égal à 1, c'est-à-dire dans la solution standard du sel considéré.

Par conséquent, si, au lieu de prendre pour tous les sels le même état de référence des ions H^+ (c'est-à-dire l'activité dans la solu-

TABLEAU XXIV.

 $t = 17^{\circ}$ m = concentration en mol. gr. pour 1.000 cc. d'eau. E = valeur expérimentale du potentiel (en volts) de l'électrode par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène. a_{+} = activité du cation métallique calculée comme il est indiqué plus haut.

SO_4Cd				$(NO_3)_2Cd$			
m	pH	E	$\log a_{+}$	m	pH	E	$\log a_{+}$
0,5215	2,16	+0,414	— 0,976	0,5330	4,04	+0,361	— 0,453
0,1263	2,60	+0,426	— 1,394	0,1267	4,64	+0,379	— 1,080
0,0313	3,08	+0,439	— 1,847	0,0313	5,20	+0,396	— 1,672
0,0078	3,56	+0,454	— 2,369	0,0078	5,74	+0,412	— 2,230
0,00197	4,04	+0,468	— 2,857	0,00197	6,28	+0,429	— 2,822
0,00049	4,54	+0,483	— 3,380	0,00049	6,78	+0,444	— 3,345
$E_0 = +0,386$				$E_0 = +0,348$			

SO_4Zn				$(NO_3)_2Zn$			
m	pH	E	$\log a_{+}$	m	pH	E	$\log a_{+}$
0,5388	4,26	+0,790	— 0,836	0,5334	5,10	+0,650	— 0,522
0,1272	4,70	+0,803	— 1,287	0,1269	5,60	+0,665	— 1,045
0,0313	5,16	+0,817	— 1,777	0,0313	6,15	+0,681	— 1,602
0,0078	5,64	+0,831	— 2,265	0,0078	6,68	+0,698	— 2,195
0,00197	6,12	+0,847	— 2,822	0,00197	7,25	+0,715	— 2,787
0,00049	6,64	+0,864	— 3,415	0,00049	7,80	+0,732	— 3,378
$E_0 = +0,766$				$E_0 = +0,635$			

SO_4Cu				$(NO_3)_2Cu$			
m	pH	E	$\log a_{+}$	m	pH	E	$\log a_{+}$
0,5289	3,29	— 0,332	— 1,289	0,5280	2,84	— 0,330	— 0,592
0,1267	3,76	— 0,321	— 1,672	0,1266	3,40	— 0,312	— 1,219
0,0313	4,10	— 0,311	— 2,020	0,0313	3,80	— 0,300	— 1,637
0,0078	4,45	— 0,298	— 2,474	0,0078	4,36	— 0,283	— 2,229
0,00197	4,83	— 0,286	— 2,890	0,00197	4,94	— 0,266	— 2,822
—	—	—	—	0,00049	5,50	— 0,250	— 3,379
$E_0 = -0,369$				$E_0 = -0,347$			

tion correspondant à l'électrode normale à hydrogène), on convient de rapporter pour chaque sel l'activité des ions H^{+} à celle a_H , dans la solution où les ions métalliques sont eux-mêmes à leur état standard ($a_{+}=1$), on a, en désignant par a'_H la nouvelle activité ainsi définie :

$$a'_H = \frac{a_H}{a_{H_0}}$$

et la relation (58) devient :

$$a_+ = a'_H$$

c'est-à-dire que :

Avec la convention précédente, dans les solutions des sels de métaux lourds, pour un certain domaine de concentration, l'activité du cation métallique est égale à celle de l'ion H^+ .

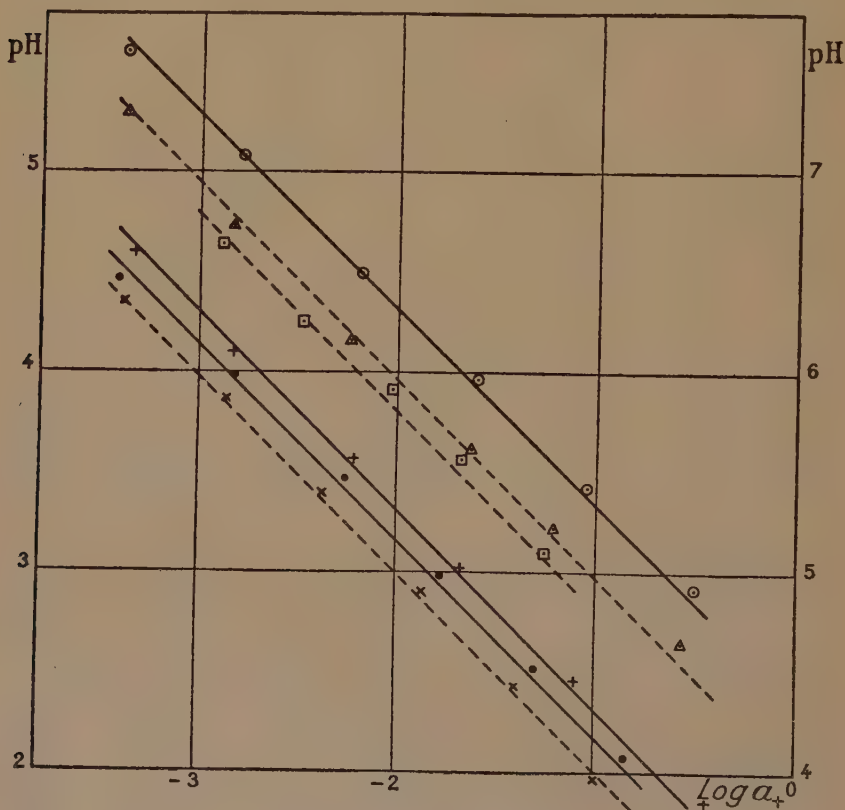


FIG. 42. — Variation, avec l'activité de l'ion métallique, du pH de solutions de :

- + ---- SO_4Cd
- ---- SO_4Cu
- △ ---- $(NO_3)_2Cu$
- ——— SO_4Zn
- ——— $(NO_3)_2Zn$
- × ——— $(NO_3)_2Cd$

Les droites en trait plein correspondent à la graduation de droite, celles en pointillé à la graduation de gauche.

La valeur de l'activité a_{H_0} des ions H^+ dans la solution hypothétique de concentration m_0 où l'activité a_+ des cations métalliques est égale à 1, déterminée par une double extrapolation [à partir des courbes $\text{Log. } a_+ = \varphi(\log. m)$ et $pH = \psi(\log. m)$], est donnée ci-dessous :

TABLEAU XXV.

Sel	$\log m_0$	pH_0	$a_{H_0} = k$
SO_4Cd	0,90	1,19	$6,5 \times 10^{-2}$
SO_4Zn	0,68	3,39	$4,1 \times 10^{-4}$
SO_4Cu	1,70	2,01	$9,8 \times 10^{-3}$
$(NO_3)_2 Cd$	0,28	3,51	$3,1 \times 10^{-4}$
$(NO_3)_2 Zn$	0,26	4,55	$3,8 \times 10^{-5}$
$(NO_3)_2 Cu$	0,32	2,16	$3,9 \times 10^{-3}$
$CdCl_2$	—	3,26	$5,5 \times 10^{-4}$

Si l'on construit alors la courbe $\log. a_+$ en fonction de $pH_0 - pH$ c'est-à-dire de $\log \frac{a_H}{a_{H_0}}$, les points correspondant aux différents sels se placent évidemment tous sur la même droite (fig. 43) de coefficient angulaire égale à 1 et passant par l'origine.

Remarque. — En examinant le tableau XXIV on remarque que le pH de départ est différent d'un sel à l'autre, car nous avons laissé subsister des traces variables d'acides dans la solution mère de façon à ne pas avoir de précipitation par dilution.

Mais on vérifie que la relation d'hydrolyse trouvée ne dépend pas de l'acidité initiale de la solution.

La figure 44 donne dans une solution de sulfate de cuivre à 17° , les variations : 1° du pH en fonction du logarithme de la concentration ; 2° du potentiel d'une électrode de cuivre en fonction du logarithme de la concentration ; 3° du potentiel en fonction du pH .

On voit que, dans le troisième mode de représentation, tous les points se placent sur la même droite, bien que les acidités initiales soient notablement différentes, et que l'allure de la variation du pH en fonction de la concentration du sel ne concorde pas dans les trois cas.

Ces résultats montrent que l'étude systématique de l'hydrolyse doit être faite en prenant comme variables l'activité de l'ion H^+ et celle de l'ion métallique.

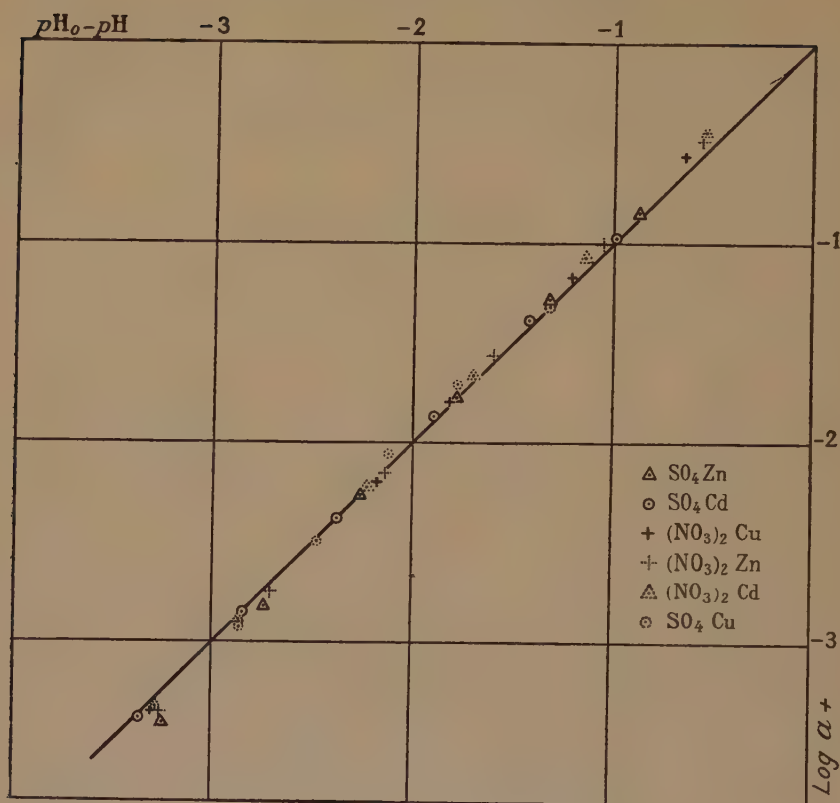


FIG. 43.

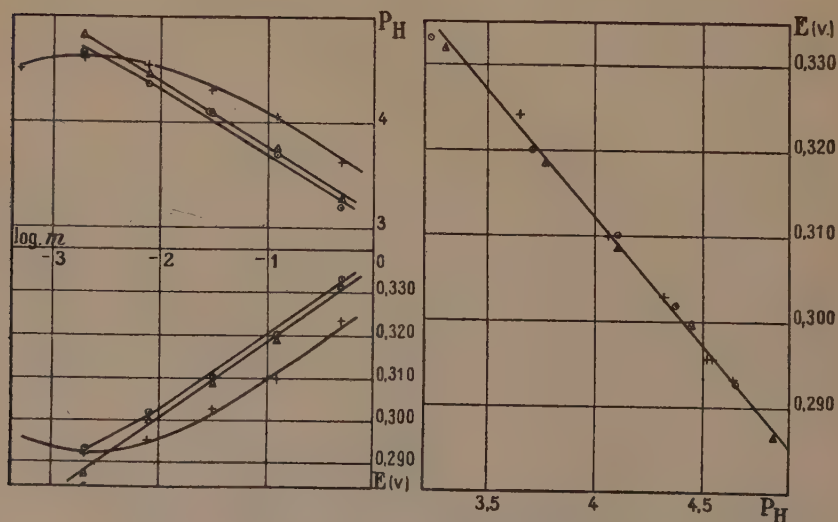


FIG. 44. — Solution de sulfate de cuivre à 17°.

c) *Essai d'explication de la relation d'hydrolyse.*

La relation d'hydrolyse étant, dans un certain domaine de concentration, la même pour les sulfates et pour les nitrates des trois métaux : *Cu*, *Cd*, *Zn*, ainsi que pour le chlorure de cadmium, il est logique de chercher à expliquer le phénomène d'hydrolyse dans ces solutions par un mécanisme unique.

Rappelons que, en solutions diluées, nous devons considérer les électrolytes étudiés comme entièrement dissociés au point de vue chimique, c'est-à-dire ne comprenant pas de molécules neutres $SO_4 Cd$, $(NO_3)_2 Cd$ ou $Cd Cl_2$ si nous prenons l'exemple du cadmium :

1° L'explication classique par formation d'hydroxyde $Cd(OH)_2$ est basée sur la réaction :



La loi d'action des masses appliquée à cet équilibre donne :

$$[Cd^{++}] = K [Cd(OH)_2] [H^+]^2$$

les quantités entre [] désignant les activités. Or :

$$\frac{[H^+]}{f_H} = 2 \frac{[SO_4^{--}]}{f_{SO_4}} - 2 \frac{[Cd^{++}]}{f_{Cd}}$$

où f_i représente le coefficient d'activité de l'ion i correspondant à l'indice.

L'activité des molécules $Cd(OH)_2$ non dissociées pouvant être considérée comme égale à leur concentration, on a :

$$[Cd(OH)_2] = \frac{[SO_4^{--}]}{f_{SO_4}} - \frac{[Cd^{++}]}{f_{Cd}}$$

ou, en tenant compte de la relation précédente :

$$[Cd(OH)_2] = \frac{1}{2} \frac{[H^+]}{f_H}$$

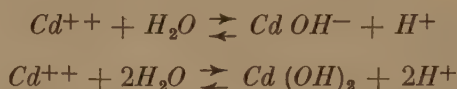
L'équation d'équilibre devient alors :

$$[Cd^{++}] = \frac{K}{2} \frac{[H^+]^2}{f_H}$$

et, pour l'identifier à la relation expérimentale $[Cd^{++}] = k [H^+]$ il faudrait que le coefficient d'activité f_H soit proportionnel au carré de l'activité $[H^+]$ ce qui est impossible, puisque, lorsque la concentration tend vers zéro, $[H^+]$ tend vers zéro et f_H vers 1.

2° L'hypothèse d'une hydrolyse progressive, ainsi que l'a supposée DENHAM [10] et que KOLTHOFF [28] l'a appliquée au sulfate de zinc, ne rend pas compte davantage des faits.

En effet, la superposition des deux réactions :



avec prédominance de la première dans le domaine où il n'y a pas précipitation, conduit à :

$$[Cd^{++}] = K [H^+]^2 \frac{f_{CdOH}}{f_H}$$

Or, le rapport des deux coefficients d'activité, puisqu'il s'agit d'ions de même valence, est voisin de 1, en tout cas, il tend vers 1 lorsque la dilution augmente.

3° En présence d'une électrode métallique, l'existence d'ions monovalents est incontestable dans les solutions de sels cuivriques. DENHAM a cherché à mettre en évidence la présence de tels ions dans les sels de cadmium [11] et dans le sulfate de zinc [12] et à en tenir compte dans l'hydrolyse de ces solutions.

La superposition de l'équilibre :



à l'un ou à l'autre des mécanismes d'hydrolyse précédents ne conduit pas non plus à un résultat satisfaisant.

4° Certains auteurs ont été amenés à supposer, dans les solutions des sels de métaux lourds, l'existence d'ions complexes plus ou moins stables. En particulier HARKINS [19] et BLOMBERG [5] considèrent dans le sulfate cuivrique comme probable la présence d'ions de la forme $[(Cu)_2 SO_4]^{++}$ ou $[Cu(SO_4)_2]^{--}$. Cherchons quelle est la formule de l'ion complexe qui rendrait compte de notre relation expérimentale.

La réaction d'hydrolyse sous sa forme générale peut s'écrire :

$$x Cd^{++} + y SO_4^{--} + z H_2O \rightleftharpoons Cd_x (SO_4)_y (OH)_{z-t} (H_2O)_t + (z-t) H^+$$

La coordinence du cadmium étant égale à 4, on doit avoir :

$$2 y + z = 4.$$

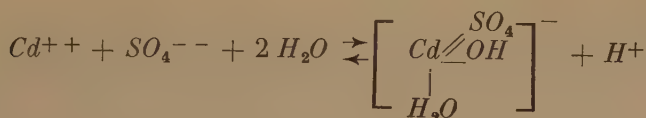
En s'en tenant au cas d'un atome de métal présent dans les complexes, les seules combinaisons possibles sont :

$$x=1 \quad y=1 \quad z=2 \quad t=0$$

$$x=1 \quad y=1 \quad z=2 \quad t=1$$

La deuxième seule conduit à un résultat satisfaisant.

En effet, la réaction d'hydrolyse est, dans ce cas :



La loi d'action des masses appliquée à cet équilibre donne en activités :

$$[Cd^{++}] [SO_4^{--}] = K [\text{Complexe}] [H^+].$$

Or, on a, évidemment :

$$\frac{[Cd^{++}]}{f_{Cd}} = \frac{[SO_4^{--}]}{f_{SO_4}} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{Complexe}]}{f_c} = \frac{[H^+]}{f_H}$$

L'équation d'équilibre devient, en tenant compte de ces deux égalités :

$$[Cd^{++}] = K^{\frac{1}{2}} \left(\frac{f_{Cd}}{f_{SO_4}} \frac{f_c}{f_H} \right)^{\frac{1}{2}} [H^+]$$

Si, ainsi que le font la plupart des auteurs, les rayons ioniques pouvaient être considérés comme égaux, on aurait rigoureusement, du moins dans les solutions pas trop concentrées :

$$\frac{f_{Cd}}{f_{SO_4}} = 1 \quad , \quad \frac{f_c}{f_H} = 1 \quad ,$$

et, par conséquent :

$$[Cd^{++}] = K^{\frac{1}{2}} [H^+].$$

Mais nous avons vu que, même au degré de précision des mesures de l'activité du cation, les rayons des ions n'étaient pas égaux, la relation (58) n'est donc vraie qu'en première approximation, et elle doit être vérifiée d'autant mieux que la solution est plus diluée.

Le même calcul appliqué au chlorure montre que les seuls complexes qui rendent compte de l'hydrolyse de ces solutions doivent avoir pour formule :



La constante d'hydrolyse K peut être calculée pour les divers sels étudiés à partir des valeurs k du tableau XXVII. On a, en effet: pour les sulfates : $K = \frac{1}{k^2}$, pour les nitrates et les chlorures, $K = \frac{8}{k^3}$ ou $\frac{2}{k^2}$ suivant la formule adoptée.

Les valeurs obtenues sont données ci-dessous :

TABLEAU XXVI.

Sel	K
SO_4Cd	$2,4 \times 10^2$
SO_4Zn	$6,0 \times 10^6$
SO_4Cu	$1,0 \times 10^4$
$(\text{NO}_3)_2 \text{Cd}$	$2,7 \times 10^{11}$ ou $2,1 \times 10^7$
$(\text{NO}_3)_2 \text{Zn}$	$1,8 \times 10^{14}$ ou $1,4 \times 10^9$
$(\text{NO}_3)_2 \text{Cu}$	$1,4 \times 10^8$ ou $1,2 \times 10^5$
Cl_2Cd	$4,8 \times 10^{10}$ ou $6,6 \times 10^6$

Leur ordre de grandeur montre bien que la proportion de complexe est très faible dans la solution.

CONCLUSION.

En résumé, l'étude de l'hydrolyse des sels de métaux bivalents nous a conduit, en choisissant comme variables l'activité du cation métallique et celle de l'ion H^+ , à une relation simple entre ces deux grandeurs : elles sont proportionnelles. Pour expliquer cette rela-

tion, le seul mécanisme possible nous paraît être d'admettre que le premier stade de l'hydrolyse s'accompagne de la formation d'un ion complexe.

Mais, la quantité des ions H^+ et des ions complexes présents dans la solution est faible par rapport à celle des ions principaux, de telle sorte que la variation de la force ionique résultant de l'hydrolyse est négligeable. Par exemple, dans une solution $SO_4 Cu$, 1 M de $pH=4$, la force ionique serait égale à 8 M si celle-là ne contenait que des ions SO_4^{--} et Cu^{++} , alors que, du fait de l'hydrolyse, elle est réellement 7,9994 M , différence inappréciable par une mesure d'activité moyenne. Par conséquent, les écarts, par rapport à une solution idéale, que présentent les solutions étudiées ne peuvent relever de mécanismes chimiques tels que l'hydrolyse. Au point de vue de l'énergie libre, les facteurs prépondérants entrant en jeu sont bien, du moins en solutions diluées, d'ordre électrostatique.

4° Données thermochimiques.

La détermination des chaleurs de dilution aux très faibles concentrations apporte une contribution importante à la connaissance des électrolytes. La méthode calorimétrique, telle qu'elle a été utilisée par E. LANGE, est extrêmement délicate, car la sensibilité de l'appareil de mesure des températures doit atteindre 10^{-5} à 10^{-6} degré. Mais des résultats d'une précision analogue peuvent être obtenus, dans certaines conditions, en étudiant la force électromotrice d'une pile sans transport, dont le liquide est l'électrolyte considéré, et en appliquant la formule de GIBBS-HELMHOLTZ.

Soit, en effet, E la force électromotrice d'une telle pile à la température absolue T et pour une concentration c de la solution.

La chaleur $-\Delta H$ de la réaction qui se produit lorsque le courant passe est, à la concentration c considérée, donnée par :

$$-\Delta H = n\mathcal{F} \left(E - T \frac{\partial E}{\partial T} \right) = n\mathcal{F} \left(E'_0 - T \frac{\partial E'_0}{\partial T} \right) \quad (59)$$

La chaleur moléculaire partielle de dilution $\overline{L}_2$ correspondant au passage d'une molécule de la concentration c à la concentration $c=0$ est égale à :

$$\overline{L}_2 = \Delta H_c - \Delta H_{c=0} \quad (60)$$

La chaleur intégrale de dilution est par définition :

$$V_c = \frac{1}{c} \int_0^c \bar{L}_2 dc, \quad (61)$$

Par conséquent, si l'on peut, d'une part, déterminer avec assez de précision le coefficient de température $\frac{\partial E}{\partial T}$ et, d'autre part, obtenir, par une extrapolation légitime, la valeur de ΔH à dilution infinie, les mesures de force électromotrice permettent d'atteindre les chaleurs de dilution.

Or, en combinant les équations (30), (33), (59) et (60) on démontre que :

$$\bar{L}_2 = - \nu RT^2 \frac{\partial \text{Log } f}{\partial T} ; \quad (62)$$

relation qui permet de confronter les valeurs expérimentales obtenues avec celles calculées par la théorie.

Si on utilise pour $\text{Log } f$ l'expression simplifiée de DEBYE [équation 22], on trouve :

$$\bar{L}_2 = - \frac{3R\varepsilon^2}{4Dk} \nu z_1 z_2 \times \left[1 + \frac{T}{D} \frac{\partial D}{\partial T} + \frac{1}{3} \frac{T}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial T} \right] \quad (63)$$

$$V_c = - \frac{R\varepsilon^2}{2Dk} \nu z_1 z_2 \times \left[1 + \frac{T}{D} \frac{\partial D}{\partial T} + \frac{1}{3} \frac{T}{\nu} \frac{\partial \nu}{\partial T} \right] \quad (64)$$

où ν représente le volume de la solution.

On voit immédiatement que la confrontation de la théorie et de l'expérience est moins avantageuse à partir des chaleurs de dilution, qu'à partir des forces électromotrices. Les formules (63) et (64) comportent, en effet, à la fois la constante diélectrique et son coefficient de température. En l'absence de données suffisantes, on est obligé de prendre pour constante diélectrique D de la solution celle D_0 du solvant pur ; or, si l'erreur faite en substituant D_0 à D n'est peut-être pas grande, il n'y a aucune preuve que, aux concentrations, même faibles, $\frac{\partial D}{\partial T}$ soit égal à $\frac{\partial D_0}{\partial T}$ [34] [29].

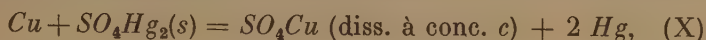
LANGE et MEIXNER [32] ont cherché à utiliser la formule de GRONWALL, LA MER est SANDVED ; malheureusement, ainsi que l'ont montré LA MER et PARKS [31], la série à laquelle ils aboutissent converge beaucoup moins rapidement que dans le cas de $\text{Log } f$; cet inconvénient s'ajoute à celui signalé plus haut, lequel subsiste aussi dans ce cas.

a) SULFATE DE CUIVRE

De l'étude de la chaîne :



effectuée précédemment, on peut déduire la chaleur de la réaction



ayant lieu dans la pile lorsque le courant passe. Nous avons trouvé, en effet (V. p. 53) que pour chaque concentration la courbe représentant la variation de force électromotrice E en fonction de la température T est une droite ; le coefficient de température $\partial E / \partial T$ d'une pile donnée est donc une constante dont la détermination se fait sans incertitude. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de ΔH calculées à partir de ces données expérimentales par la formule de GIBBS-HELMHOLTZ.

TABLEAU XXVII.

c (mol. gr./litre)	$-\Delta H$ (cal. gr./mol. gr.)	$\overline{L}_2$ (cal. gr./mol. gr.)	V_c (cal. gr./mol. gr.)
0,525	22,050	3.390	3.150
0,105	21.890	3.250	2.810
0,02625	22.250	2.610	1.800
0,0105	20.520	1.880	940
0,00525	19.570	930	460
0,00105	18.830	190	90
0	18.640	0	0

Ces valeurs sont en bon accord avec celles déduites des mesures calorimétriques directes : en effet, la chaleur de formation du sulfate mercurieux solide [47] est, à partir de ses éléments, égale à : 175.000 calories par mol. gr. ; celle du sulfate cuivrique dissous [46] à : 197.500 ; ce qui conduit pour la chaleur de la réaction [X] à : 22.500 calories.

La courbe représentant les variations de ΔH en fonction de c est très régulière et les trois points correspondant aux solutions les plus diluées sont rigoureusement en ligne droite ; on peut donc, en prolongeant cette droite jusqu'à l'axe des ordonnées, obtenir, par une extrapolation rigoureuse, la valeur de la chaleur de réaction à dilution infinie.

La chaleur partielle de dilution $\overline{L}_2$ du sulfate de cuivre peut alors être calculée par la relation (60) et la chaleur intégrale V_c par intégration graphique à partir de la courbe $\overline{L}_2 = \varphi(c)$. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessus.

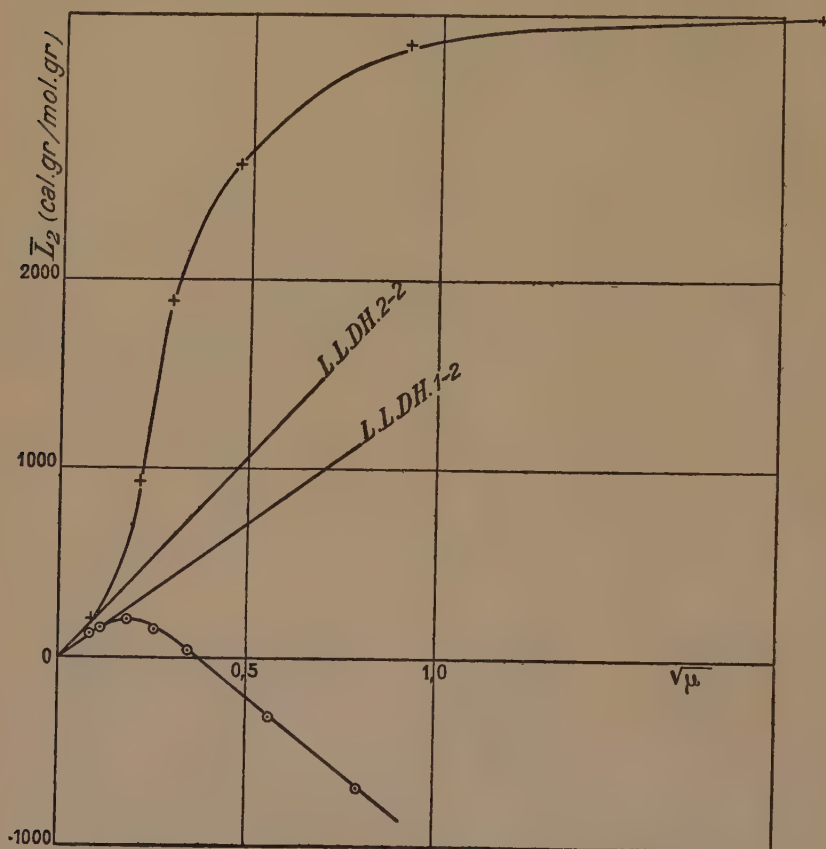


FIG. 45. — Variation de la chaleur partielle de dilution avec la force ionique :

+ sulfate de cuivre

o chlorure de cadmium.

LLDH 2-2 loi limite de DEBYE et HÜCKEL pour un sel de type 2-2

LLDH 1-2 loi limite de DEBYE et HÜCKEL pour un sel de type 1-2.

La courbe représentant les variations de $\overline{L}_2$ en fonction de $\sqrt{8c}$ a l'allure prévue par la théorie de DEBYE, c'est-à-dire que : 1° pour les fortes concentrations, elle tend rapidement vers une limite ; 2° la tangente, à l'origine, a la pente voulue (pour $c = 0, \overline{L}_2 \rightarrow 2028 \sqrt{8c}$). Les valeurs de V_c données dans la 4^e colonne sont supérieures à

celles trouvées calorimétriquement par E. PLAKE [41]. Mais il faut noter que LA MER [31] a observé un écart analogue pour les chaleurs de dilution du sulfate de cadmium. Ecart qui est sans doute dû en grande partie à une différence entre les extrapolations faites par les deux méthodes ; COWPERTHWAIT et SHRAWDER [9] ont montré, en effet, que si l'on choisit comme état de référence non la dilution infinie, mais une concentration finie, on obtient une bonne concordance entre les chaleurs de dilution de l'acide sulfurique obtenues par force électromotrice et par mesure calorimétrique directe [33].

DÉTERMINATION DU POTENTIEL NORMAL A PARTIR DE LA CHALEUR DE RÉACTION.

Nous avons vu que la détermination, cependant essentielle du potentiel normal E_0 de la chaîne I avait été particulièrement délicate ; la méthode de LEWIS ne s'appliquant pas et celle de LA MER ayant nécessité une vérification supplémentaire à l'aide d'une électrode à sulfate moins soluble que le sulfate mercurieux.

Nous avons pu obtenir un très bon résultat, en nous basant sur l'étude de la chaleur de la réaction réversible qui se produit dans la chaîne considérée pendant le passage du courant. La méthode dépasse, d'ailleurs, le cas du sulfate de cuivre, elle est générale.

En principe, en effet, la détermination de E_0 peut être faite correctement si l'on choisit une fonction de E qui varie linéairement dans un domaine assez étendu, lorsque la concentration décroît.

Lorsque c tend vers zéro, ΔH tend vers une limite, E'_0 tend vers E_0 . Donc, d'après l'équation (59) :

$$E_0 = - \frac{\lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta H}{n\mathcal{F}} \right]}{1} + T \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\partial E'_0}{\partial T} \right].$$

Il suffit, pour avoir E_0 avec précision, que la détermination de ces deux valeurs limites se fasse sans ambiguïté.

C'est ce qui a lieu pour la chaîne I. Comme il a été indiqué ci-dessus, l'extrapolation de ΔH à dilution infinie se fait aisément

D'autre part, on a vu que les courbes représentant, pour chaque

concentration, les variations de E'_0 en fonction de T sont des droites parallèles de coefficient angulaire égal à 0,00050 ; $\partial E'_0 / \partial T$ est donc indépendant de la concentration et sa valeur limite pour $c=0$ est égale, évidemment, à la valeur constante 0,00050.

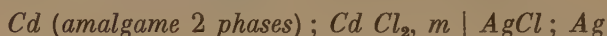
Donc, E_0 est parfaitement déterminé. On a (en volts) :

$$E_0 = 0,4042 - 0,00050 T$$

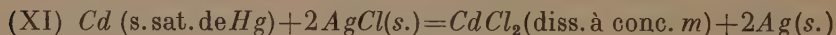
Les valeurs obtenues dans ces conditions sont d'ailleurs très voisines de celles auxquelles conduit la méthode de LA MER.

b) CHLORURE DE CADMIUM

Comme dans le cas précédent, l'étude de la chaîne :



nous permet de calculer la chaleur $-\Delta H$ de la réaction qui a lieu lorsque le courant passe. Mais, nous avons vu que, pour chaque concentration, la courbe représentant les variations de la force électromotrice en fonction de la température t était constituée de deux droites de coefficients angulaires nettement différents (fig. 29) et que nous avons été amenés à expliquer cette particularité par la superposition, dans un certain domaine de concentrations et de températures, à la réaction normale :



d'une deuxième réaction qui serait peut-être la formation d'un sel double ou celle de l'ion complexe que nous avons mis en évidence dans l'étude de l'hydrolyse.

TABLEAU XXVIII.

m mol. gr. p. 1.000 gr. eau	$-\Delta H (t > t_A)$ (cal. gr./mol. gr.)	$\bar{L}_2$ (cal. gr./mol. gr.)	V_m (cal. gr./mol. gr.)
0,1	30.710	— 700	— 301
0,05	31.070	— 340	— 50
0,02	31.430	+ 20	+ 121
0,01	31.560	+ 150	+ 158
0,005	31.610	+ 200	+ 146
0,002	31.560	+ 150	+ 106
0,001	31.530	+ 120	+ 73
0	31.410	0	0

Le tableau précédent donne les valeurs de ΔH calculées par la formule de GIBBS-HELMHOLTZ à partir des résultats expérimentaux pour lesquels $t > t_A$ (V. tableau XIV et XV) ; ce sont ceux qui nous paraissent correspondre à la réaction normale XI.

Or, le chaleur de formation du chlorure de cadmium [45] dissous est égale, à partir de ses éléments, à : 96.250 calories par mol. gr. ; celle de $AgCl$ solide [45] à : 29.380 ; d'autre part, PARKS et LA MER [40] ont déterminé la quantité de chaleur mise en jeu dans le processus : $Cd (s.) \rightarrow Cd(s. \text{ sat. de } Hg)$, soit à 25° : 5.079 calories ; d'après ces données, la chaleur de la réaction (XI) serait 31.410 calories, ce qui est en parfait accord avec les valeurs obtenues à partir des mesures de force électromotrice.

La courbe représentant les variations de $-\Delta H$ en fonction de $\sqrt{6m}$ passe par un maximum pour une concentration assez faible ($m=0,005 M$ environ), et l'extrapolation à dilution infinie est ainsi moins aisée que dans le cas du sulfate de cuivre. Cependant, les chaleurs partielle et intégrale de dilution peuvent être calculées (3^e et 4^e colonne du tableau ci-dessus).

La courbe représentant les variations de $\bar{L}_2$ en fonction de $\sqrt{6m}$ est donnée fig. 45. La tangente à l'origine a bien la pente prévue par la théorie de DEBYE (pour $m=0$, $\bar{L}_2 \rightarrow 1242 \sqrt{6m}$). Mais, la courbe passe par un maximum et finit par traverser l'axe des abscisses, la chaleur de dilution devenant négative pour des concentrations un peu élevées. Or, GROSS [17], HALPERN [18] et BJERRUM [4] ont montré que l'on pouvait s'attendre à trouver des chaleurs de dilution négatives dans les électrolytes pour lesquels le coefficient de température $\frac{da}{dT}$ du rayon ionique était positif. C'est bien ce que nous avons observé expérimentalement ; de plus, la valeur de $\frac{da}{dT}$ est beaucoup plus grande dans le cas du chlorure de cadmium que dans celui du sulfate de cuivre, ce qui explique, du moins qualitativement, la différence entre l'allure des courbes relatives à ces deux sels.

On peut, par différence entre les chaleurs mises en jeu dans les processus relatifs aux deux familles de droites de la figure 29 (celle correspondant à $t > t_A$ et celle correspondant à $t < t_A$), obtenir la chaleur $(-\Delta H)'$ de la réaction hypothétique qui, aux basses températures, se superpose à la réaction normale XI.

Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous :

TABLEAU XXIX.

m	$(-\Delta H)'$
moléc. gr. p. 1.000 gr. eau	
0,1	1.310
0,05	1.480
0,02	1.490
0,01	1.530
0,005	1.320

Incidemment il est intéressant de signaler que AGASSINI [1] a trouvé par détermination directe pour la chaleur de formation des sels doubles : $CdCl_2$, KCl et $CdCl_2, 4 KCl$, respectivement 3.700 calories et 990 calories.



CONCLUSIONS

La théorie de l'interaction ionique, développée par DEBYE et ses élèves pour expliquer les anomalies des électrolytes forts, a été vérifiée dans un certain nombre de cas pour des solutions très diluées. Malgré ces premiers succès, bien des auteurs mettent encore en doute la validité de la théorie et des hypothèses qui sont à sa base : dissociation complète et prépondérance des forces électrostatiques s'exerçant entre les ions.

Aussi, m'a-t-il paru intéressant d'étudier les sels de métaux lourds, dont certains pensent qu'ils constituent des intermédiaires entre les électrolytes forts et les électrolytes faibles. A cet effet, j'ai utilisé la méthode fondée sur la mesure des forces électromotrices, qui permet la confrontation la plus directe de la théorie et de l'expérience.

Dans le présent travail, il faut distinguer d'une part les résultats correspondant au coefficient d'activité des ions, et d'autre part ceux relatifs au coefficient moyen d'activité des sels.

I. — En ce qui concerne les premiers, malgré les difficultés inhérentes à l'existence d'un potentiel à la jonction entre liquides, il est permis de formuler les conclusions suivantes :

1° La théorie de DEBYE sous sa forme simple s'applique pour tous les électrolytes étudiés, à mieux de 10 % près dans le domaine des concentrations comprises entre 0,5 M et 0,01 M ; les mesures faites aux grandes dilutions conduisent à une erreur expérimentale excessive sur le coefficient d'activité ; elles doivent, en général, être écartées ;

2° Le diamètre « $2 a$ », introduit par DEBYE comme une limite d'intégration, est une caractéristique spécifique de l'ion, liée beaucoup plus aux propriétés intrinsèques de celui-ci qu'aux actions des autres ions sur lui. J'ai trouvé, par exemple, que, dans les solu-

tions de chlorure de cadmium, le rayon de l'ion Cl^- est très différent de celui de l'ion Cd^{++} ; cependant, l'ion Cd^{++} a même rayon dans une solution de chlorure et dans une solution de sulfate de cadmium. L'hypothèse de l'égalité des diamètres des différentes sortes d'ions d'une solution, faite par beaucoup d'auteurs pour des raisons de simplification de calcul, est donc incorrecte ; de telle sorte que l'activité d'un ion a seule une signification physique immédiate, qui concerne à la fois les propriétés intrinsèques de l'ion et les réactions de tous les autres ions de la solution sur celui-ci. On conçoit alors que, tout en étant un nombre caractéristique de l'électrolyte, l'activité du sel, moyenne entre l'activité des différentes sortes d'ions, perde tout sens physique, parce qu'elle englobe la moyenne de trop de facteurs ; aussi, le paramètre « a » déterminé à partir du coefficient moyen d'activité ne fournit-il qu'une valeur intermédiaire entre celles a_+ et a_- des rayons des deux ions principaux, et j'ai montré qu'elle était de l'ordre de grandeur de leur moyenne $\frac{a_+ + a_-}{2}$.

II. — Les résultats relatifs au coefficient moyen d'activité, obtenus par des mesures faites à la précision du dix millième de volt, amènent aux constatations suivantes :

1° Jusqu'aux plus grandes dilutions envisagées (0,005 M), les lois limites de DEBYE et HÜCKEL ne s'appliquent pas.

2° Lorsque la concentration croît, l'écart relatif entre la valeur théorique et la valeur expérimentale passe par un maximum pour des solutions que l'on a l'habitude de considérer comme très diluées :

$\frac{f_{obs} - f_{théo}}{f_{obs}}$ est égal à 40 % tant dans $SO_4 Cu$ 0,001 M que dans $Cd Cl_2$ 0,001 M et tombe à 6 % dans $SO_4 Cu$ 0,1 M .

3° Pour les solutions très diluées, ce ne sont pas les hypothèses de base de la théorie qui sont critiquables ; seule, l'approximation faite dans le développement en série de l'exponentielle de l'expression de BOLTZMANN est responsable des différences observées entre la théorie et l'expérience. En effet, j'ai obtenu à 0,2 % près, une représentation correcte des faits jusqu'à des concentrations de l'ordre de 0,01 M , soit en prenant deux termes de plus dans le développement en série de l'exponentielle précédente (formules de GRONWALL et LA MER), soit en utilisant l'exponentielle totale pour

les solutions infiniment diluées, et en passant de celles-ci aux solutions de concentrations finies par application de la loi d'action des masses (théorie de BJERRUM).

Incidentement, on peut faire remarquer que ces deux théories ne donnent que deux images d'une même réalité. En effet, lorsque les ions sont petits et fortement chargés, leur énergie électrique $e z \varphi$ peut être notable par rapport à leur énergie d'agitation thermique $K T$; l'approximation de DEBYE n'est plus légitime. Au point de vue mathématique, cela revient à dire qu'il est nécessaire de prendre plus de deux termes dans le développement en série de $e^{-e z \varphi}$, d'où la solution de GRONWALL. Au point de vue physique, on peut penser que lorsque deux ions de signe opposé s'approchent assez près l'un de l'autre, leur énergie d'attraction électrostatique devenant grande par rapport à leur énergie cinétique, ils ne doivent plus être regardés comme entièrement libres, et l'on peut alors appliquer la loi d'action des masses à l'équilibre entre les associations ainsi formées et les ions libres, d'où la solution de BJERRUM.

Il n'y a pas d'ailleurs de discontinuité entre les ions libres et les paires d'ions associés, mais il existe toute une gamme d'associations plus ou moins intimes, stades intermédiaires entre ces deux sortes de particules, et la distance d'approche à partir de laquelle BJERRUM considère les ions comme associés est un peu arbitraire ; de telle sorte que l'utilisation de la loi d'action des masses ne constitue qu'une approximation, qui sera d'autant meilleure que le degré d'association sera plus grand.

Or, j'ai déterminé dans le sulfate de cuivre un rayon moyen des ions qui est très petit, les possibilités d'association doivent donc y être élevées ; et l'on trouve, en effet, que la formule de GRONWALL et la théorie de BJERRUM conduisent toutes deux au même résultat, en accord avec les faits expérimentaux. Dans le chlorure de cadmium au contraire, le rayon moyen trouvé est relativement grand, l'association doit être faible ; effectivement, seule la formule de GRONWALL s'applique de façon satisfaisante.

4° Les perfectionnements apportés par GRONWALL d'une part et par BJERRUM d'autre part ne font que reculer dans le sens des concentrations croissantes le point où l'écart entre la théorie et l'expérience apparaît. Doit-on supposer que si l'on prenait un nombre de termes plus grand dans le développement en série de l'exponentielle fondamentale on obtiendrait une meilleure représen-

tation des faits, ou bien faut-il faire intervenir des hypothèses nouvelles ?

En réalité, dès que la concentration devient un peu élevée la constante diélectrique du milieu ne peut être considérée comme égale à celle du solvant pur. En l'absence de données expérimentales précises, HÜCKEL a suggéré que la constante diélectrique des électrolytes doit décroître lorsque la concentration croît ; mais, si l'explication de HÜCKEL rend compte de l'allure des phénomènes dans certains cas, elle conduit dans d'autres à des contradictions.

L'augmentation du coefficient d'activité aux grandes concentrations, mise en relation par HÜCKEL avec la constante diélectrique, oblige à admettre l'existence de forces répulsives entre ions, surajoutées aux forces de COULOMB, et dont l'action pourrait devenir importante pour des distances de l'ordre des dimensions moléculaires. En fait, la limite d'intégration « a » de DEBYE tient compte implicitement d'une zone d'impénétrabilité, c'est-à-dire de l'existence de ces forces répulsives.

D'autre part, on admet, en général, que l'action entre les ions et les molécules du solvant est négligeable du fait que les différents dipôles s'influencent mutuellement. Cependant, GROSS et HALPERN [17 bis] ont montré que, si la concentration ionique est élevée ou le moment des dipôles grand, cet effet doit être pris en considération dans le calcul de l'énergie libre de la solution.

Enfin, puisque déjà aux grandes dilutions, l'énergie d'attraction entre ions est assez grande pour amener la formation d'association électrostatiques d'ions, associations évidemment beaucoup plus lâches que celles qui constituent les molécules neutres, peut-être en solutions très concentrées se forme-t-il de véritables molécules. L'étude de l'effet RAMAN a conduit à admettre, dans les solutions concentrées de chlorure de cadmium, par exemple, l'existence d'autres particules que les ions Cl^- et Cd^{++} , particules qui seraient très probablement des molécules $CdCl_2$ [3].

En définitive, dans un électrolyte fort, quatre sortes d'actions peuvent intervenir : 1° les forces électrostatiques entre charges ioniques ; 2° les forces répulsives ; 3° les actions entre ions et dipôles du solvant ; 4° la formation de molécules neutres, la dissociation étant alors incomplète.

III. — Pour déterminer la part d'intervention des phénomènes

chimiques, j'ai étudié l'hydrolyse des solutions dont l'activité avait été préalablement mesurée ; l'hydrolyse étant notable dans le cas des sels de métaux lourds.

Comme on l'a vu au chapitre III, cette étude m'a conduit à énoncer une loi générale s'appliquant à tous les sels de métaux lourds. J'ai trouvé, en effet que, dans toutes ces solutions, l'activité de l'ion H^+ est proportionnelle à celle de l'ion métallique, du moins dans un certain domaine de concentrations ; et seule la formation d'un ion complexe permet d'expliquer cette loi.

Si la technique électrométrique conduit à préciser le mécanisme de l'hydrolyse dans les sels de métaux lourds, il n'en reste pas moins vrai que les ions présents dans la solution, autres que les ions principaux, sont en si petite quantité que la variation correspondante de la force ionique est négligeable. De telle sorte que, au point de vue de l'énergie libre, les facteurs prépondérants entrant en jeu dans des sels étudiés sont bien, du moins en solutions diluées et moyennement diluées, d'ordre électrostatique. Cela justifie les hypothèses fondamentales sur lesquelles DEBYE et HÜCKEL ont édifié la théorie des électrolytes forts.

* * *

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie physique appliquée de l'Ecole des Hautes Etudes, dirigé par M. René AUDUBERT qui n'a cessé de me faciliter mon travail et de m'y encourager ; et j'adresse mes remerciements à tous mes camarades de laboratoire en particulier à M. Jean ROULLEAU pour l'aide qu'il m'a apportée dans les montages à lampes.

Je suis heureuse de pouvoir dire ici ma reconnaissance affectueuse à M. G. URBAIN et à M. Jean PERRIN pour l'intérêt qu'ils m'ont si souvent témoigné.

Je tiens aussi à remercier M. P. DEBYE et M. E. DARMOIS pour leur bienveillance et les précieux conseils que je leur dois.

BIBLIOGRAPHIE DES CHAPITRES II ET III

1. P. AGASSINI. — *Rend. Linc* [6], **8**, 1928, 393.
2. BARRE. — *Ann. Chim. Phys.* [8], **24**, 1911, 149-233.
3. A. DA SILVEIRA et E. BAUER. — *C. R.*, **195**, 1932, 416.
4. N. BJERRUM. — *Trans. Farad. Soc.*, **23**, 1927, 445.
5. C. BLOMBERG. — *Z. Electrochem.*, **21**, 1915, 437.
6. U. B. BRAY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1927, 2372.
7. M. COURTINES et J. GELOSO. — *J. Chim. Phys.*, **27**, 1930, 54.
8. I. A. COWPERTHWAITTE et V. K. LA MER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1931, 4333.
9. I. A. COWPERTHWAITTE et J. SHRAWDER, Jr. — *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1934, 2345.
10. H. G. DENHAM. — *J. Chem. Soc. Lond.*, **93**, 1908, 41.
11. H. G. DENHAM et A. J. ALLEMAND. — *J. Chem. Soc. Lond.*, 1908, **93**, 833.
12. H. G. DENHAM. — *Trans. Farad. Soc.*, **24**, 1928, 510.
13. R. H. GERKE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1922, 1684.
14. F. H. GETMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1917, 1806.
15. — *J. Phys. Chem.*, **34**, 1930, 1454.
16. E. A. GUGGENHEIM. — *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1930, 1315.
— *J. Phys. Chem.*, **34**, 1930, 1758.
17. P. GROSS et O. HALPERN. — *Physik. Z.*, **26**, 1925, 403.
- 17 bis. — *J. Chem. Phys.*, **2**, 1934, 184.
18. P. GROSS. — *Ber. Akad. Wiss. Wien. IIb*, **136**, 1927, 243.
19. W. HARKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1919, 1155.
20. H. S. HARNED. — The Electrochemistry of solutions dans *A Treatise of Physical Chemistry* de H. S. Taylor (p. 731). New-York. 1931.
21. W. E. HENDERSON et C. STEGMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 84, 1918.
22. W. G. HORSCH. — *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1919, 1787.
23. G. A. HULETT. — *Trans. Electrochem. Soc.*, **7**, 1905, 333.
24. — *Phys. Rev.*, **22**, 1906, 321.
25. W. JAEGER et H. V. STEINWEHR. — *Z. Physik. Chem.*, **97**, 1921, 319.
26. W. KERP et H. IGGENA. — *Z. Anorg. Chem.*, **25**, 1900, 54.
27. KOLOSsov. — *Etalons électriques et étalons de lumière de l'U. R. S. S.* Leningrad, 1928.
28. I. M. KOLTHOFF et KAMENA. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1931, 832.
29. V. K. LA MER. — *Annual Survey of Am. Chemistry*, V, 1930, 21.
30. V. K. LA MER et W. G. PARKS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1931, 2040.
31. — *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1933, 4343.
32. E. LANGE et J. MEIXNER. — *Physik. Z.*, **30**, 1929, 675.

33. E. LANGE, J. MONHEIM et A. L. ROBINSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1933, 4733.
34. E. LANGE et A. L. ROBINSON. — *Chem. Reviews*, **9**, 1931, 89.
35. A. LEBETTRE. — *J. Chim. Phys.*, **31**, 1934, 348.
36. G. N. LEWIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 1906, 166.
37. G. N. LEWIS et M. RANDALL. — *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*. New-York, 1923.
38. W. W. LUCASSE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1929, 2597.
39. A. A. NOYES et J. H. ELLIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1917, 2532.
40. W. G. PARKS et V. K. LA MER. — *J. Am. Chem.*, **56**, 1934, 90.
41. E. PLAKE. — *Z. Physik. Chem.*, 162 (A), 1932, 257.
42. M. QUINTIN et A. LEBETTRE. — *C. R.*, **198**, 1934, 1140.
43. SMITH. — *Phil. Mag.*, **19**, 1910, 250.
44. B. TAYLOR. — *J. Phys. Chem.*, **31**, 1927, 1478.
45. THOMSEN. — *J. Prakt. Chem.* (2), **11**, 1881, 416.
46. — *Thermochemische Untersuchungen*.
47. VARET. — *Ann. Chim. Phys.* (7), **8**, 118, 1896.
48. W. C. VOSBURGH et M. EPPLEY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1924, 109.
49. L. WOLF. — *Z. Elektrochem.*, **20**, 1914, 19.
50. WYMAN. — *Phys. Rev.*, **35**, 1930, 628.



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Molécules activées.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 novembre 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

